

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

Г. К. БОРЕСКОВ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1987

Г. К. БОРЕСКОВ

КАТАЛИЗ

Вопросы теории и практики

Ответственные редакторы
чл.-кор. АН СССР *К. И. Замараев*,
канд. хим. наук *Г. И. Панов*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1987

Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды.— Новосибирск: Наука, 1987.

Книга является мемориальным изданием трудов одного из крупнейших ученых в области катализа, Героя Социалистического Труда академика Г. К. Борескова. В нее вошли основополагающие работы и обзорные статьи Г. К. Борескова, охватывающие все основные области гетерогенного катализа: теоретические основы каталитического действия, кинетику и механизм каталитических реакций, научные основы приготовления катализаторов, технологию каталитических процессов. Приведены краткий биографический очерк о Г. К. Борескове и хронологический указатель его трудов за 1981—1985 гг.

Для специалистов в области катализа и физической химии.

Рецензенты *Р. А. Буянов, Ю. Н. Молин*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание избранных трудов выдающегося советского ученого академика Г. К. Борескова предпринято с целью сделать доступным для широкого круга читателей огромное научное наследие, оставленное им. Увлекательной области науки — катализу — Г. К. Боресков посвятил всю свою творческую жизнь. Его первая публикация появилась в 1929 г.; она открывала большой цикл исследований, блестяще завершившихся созданием принципиально нового катализатора, на использование которого уже в конце 30-х годов было переведено все промышленное производство серной кислоты в СССР. В июле 1984 г., за месяц до смерти, последовавшей неожиданно для всех, Г. К. Боресков выступает со своим последним докладом на VIII Международном конгрессе по катализу, где выдвигает оригинальный подход к анализу кинетики каталитических реакций (статья 10 в разделе III настоящей книги). За 55 лет, отделяющих последнюю публикацию от первой, Г. К. Боресков со своими учениками и сотрудниками выполнили огромный объем научных исследований, охватывающих все основные направления современного катализа, само формирование которых во многом связано с его именем.

Отличительной чертой деятельности Г. К. Борескова являлась тесная связь теоретических работ с практическими задачами. Он участвовал в создании многих новых каталитических технологий, оказывал консультативную помощь заводам в процессе их становления, черпая, в свою очередь, из промышленной практики темы новых исследований. Им написано четыре монографии, более двух десятков крупных обзоров, более 700 оригинальных статей, получено 60 авторских свидетельств и патентов на изобретения, многие из которых внедрены в промышленность.

Поэтому перед составителями стояла непростая задача по отбору из этого богатейшего материала статей для книги «Избранные труды». В нее вошли основополагающие работы и обзорные статьи, написанные Г. К. Боресковым без соавторов. Такой отбор, на наш взгляд, не только позволяет познакомиться с главными проблемами катализа, которыми занимался Г. К. Боресков, но также дает представление о его стиле и образе научного мышления. Читатель сможет оценить ярко выраженную способность автора, отвлекаясь от частности, увидеть в многообразной картине фактов суть изучаемого явления и придать выводам точный и ясный смысл, стимулирующий постановку новых исследований.

Книга содержит шесть разделов. Статьи в каждом разделе объединены по тематике и расположены в хронологическом порядке. Все работы

публикуются в том виде, в каком они вышли в свет при жизни автора. Исправление отдельных опечаток и неточностей сделано без дополнительных оговорок.

Второй раздел «Каталитическая активация диоксида азота» представляет собой самостоятельную главу, написанную Г. К. Боресковым для книги «Catalysis: Science and Technology», изданной в 1982 г. На русском языке эта работа публикуется впервые.

Книга содержит краткий очерк о жизни и деятельности Г. К. Борескова, а также список его работ, вышедших из печати в 1981—1985 гг. Этот список завершает указатель трудов, содержащийся в библиографическом выпуске «Георгий Константинович Боресков», изданном Академией наук СССР в 1982 г.

Избранные труды Г. К. Борескова подготовлены к печати сотрудниками лаборатории окисления Института катализа СО АН СССР, которой он бессменно руководил в течение многих лет. Эта книга посвящена светлой памяти замечательного ученого и человека, который оставил глубокий след в умах его учеников и всех, кто соприкасался с ним.

Чл.-кор. АН СССР *К. И. Замараев*,
канд. хим. наук *Г. И. Панов*

АКАДЕМИК
ГЕОРГИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ БОРЕСКОВ
(1907—1984)

Краткий очерк жизни и творчества

Яркая жизнь выдающегося советского ученого, инженера и крупного организатора науки академика Г. К. Борескова была посвящена катализу и тесно связанным с катализом проблемам химической кинетики и химической технологии. В его деятельности фундаментальные исследования катализа как интересного химического явления гармонично сочетались с успешным решением важнейших задач химической промышленности. Ученый полагал, что «прогресс в химической, нефтеперерабатывающей и многих других отраслях промышленности неразрывно связан с разработкой нового катализатора или с коренным усовершенствованием применявшегося ранее». Именно с разработки нового катализатора для одного из основных промышленных процессов — производства серной кислоты — Г. К. Боресков начал свой путь в науке.

Георгий Константинович Боресков родился в г. Омске 20 апреля 1907 г. в семье с инженерными традициями.

В историю отечественной науки и техники вошел дед ученого — Михаил Матвеевич Боресков (1829—1898) — генерал-лейтенант русской армии, выдающийся военный инженер, впервые применивший в минном деле электротехнику, тогда еще только начинавшую развиваться. Ему принадлежит также и ряд других изобретений: например, и ныне используется формула Борескова для расчета взрывного заряда. Как руководитель минных работ он принимал участие в ряде успешных военных операций во время Крымской и русско-турецкой (1877—1878) войн, награжден орденами, золотым оружием «За храбрость». М. М. Боресков был почетным членом Русского физико-химического общества, организатором и членом ряда других отечественных и зарубежных научно-технических обществ. Отец Г. К. Борескова — Константин Михайлович Боресков — был одним из первых военных авиаторов России.

Образование Г. К. Боресков получил в г. Одессе. В 1924 г. он окончил профшколу (бывшее реальное училище). Совмещая учебу в школе с необходимостью зарабатывать на жизнь, Г. К. Боресков находил время для самостоятельных занятий химией, активный интерес к которой проявился у него в раннем возрасте. Поэтому выбор специальности не был случайным — в 1929 г. окончен Химический институт.

В том же году Г. К. Боресков был принят в Одесский химико-радиологический институт на должность научного сотрудника лаборатории катализа. Лабораторией руководил профессор Иван Евграфович Ададуров, известный своими работами по технологии приготовления катализаторов. В это время И. Е. Ададуров развивал свой подход к объяснению катализа

на основе радиационно-резонансного взаимодействия между катализатором и реагирующими молекулами. Г. К. Боресков энергично включился в исследования, связанные с приготовлением катализаторов, и уже в первый год работы в «Журнале химической промышленности» им (совместно с И. Е. Ададуновым) было опубликовано шесть статей. Творческая самостоятельность Георгия Константиновича проявилась с первых шагов в науке. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что он не стал сторонником теоретических представлений своего руководителя, сводящих катализ к действию физических факторов. Уже тогда Георгий Константинович начинает формировать собственную концепцию катализа, основанную на химической природе явления.

Рано проявились организаторские и педагогические способности Г. К. Борескова. В 1932 г. он становится руководителем лаборатории катализа (в Одесском химико-радиологическом институте) и почти одновременно — заведующим кафедрой процессов и аппаратов (в Одесском химико-технологическом институте).

Первый этап трудовой деятельности Г. К. Борескова приходится на первую пятилетку — начало индустриализации нашей страны. В химической промышленности того времени самым крупнотоннажным каталитическим производством было сернокислотное. Составляя основу для многих других химических производств, именно оно требовало первоочередного подъема. Г. К. Боресков занялся проблемами сернокислотного катализа, и в процессе их решения происходило становление ученого.

Основным процессом в контактном производстве серной кислоты является окисление сернистого ангидрида, для которого в то время применялся платиновый катализатор, имеющий высокую стоимость и низкую стойкость к контактными ядам, что, в свою очередь, вызывало дополнительные затраты на очистку исходных газов. Эти недостатки существенно ограничивали рост производства, так что прогресс сернокислотной промышленности прежде всего требовал разработки нового катализатора.

При изыскании нового сернокислотного катализатора Г. К. Боресковым за основу была взята пятиокись ванадия. В результате систематических исследований различных способов приготовления, целенаправленно варьируя носители и промоторы, удалось добиться высокой каталитической активности и устойчивости, и за сравнительно короткий срок был создан новый высокоэффективный катализатор сложного состава, получивший название БАВ (барий-алюмо-ванадиевый). Превзойдя по эксплуатационным качествам все известные ранее, этот катализатор совершил переворот в отечественном сернокислотном производстве — уже в конце 30-х годов на катализатор БАВ перешли все заводы Советского Союза, вырабатывающие серную кислоту контактным способом. В результате удалось резко увеличить производственные мощности, и в тяжелое военное время наша промышленность была обеспечена этим важным сырьем. Разработанный Г. К. Боресковым сернокислотный катализатор до сих пор является одним из наиболее активных и широко используется в промышленности. Кроме того, он дал начало целому поколению эффективных катализаторов для промышленных окислительных процессов.

Создание катализатора явилось результатом глубокого изучения физико-химических основ каталитических процессов, детального исследования кинетики и механизма реакций. Чтобы полнее оценить проделанную работу, необходимо отметить, что она выполнялась весьма скромными средствами. Например, температурный режим в реакторе поддержи-

вался регулируемые вручную электрообмотками, для формовки катализатора использовалась обыкновенная мясорубка и т. п. Тем не менее с помощью нехитрых приборов того времени и самодельных установок небольшой коллектив лаборатории Г. К. Борескова проводил прецизионные исследования свойств сложных окисно-солевых систем, кинетики и механизма каталитических реакций. Достаточно сказать, что еще в 1937 г. Георгий Константинович получил кинетическое уравнение для процесса окисления сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе, которое десятки лет использовалось во всем мире для расчета контактных аппаратов и лишь сравнительно недавно уступило место более точному уравнению, полученному также Г. К. Боресковым.

Г. К. Боресков занимался всеми этапами интенсификации сернокислотного производства — от лабораторной разработки катализатора до внедрения его в промышленность. Здесь в полной мере раскрылся инженерный талант Георгия Константиновича. Под его руководством спроектированы, созданы и введены в строй новые мощные контактные аппараты. Увеличение их производительности стало возможным не только благодаря новому катализатору, но и благодаря тому, что Г. К. Боресковым были рассчитаны оптимальные условия проведения процесса, а затем в соответствии с этими расчетами усовершенствованы конструкции аппаратов и технологические режимы. Много раз Георгий Константинович принимал непосредственное участие в заводских испытаниях катализаторов, руководил пуском контактных аппаратов, сернокислотных цехов и катализаторных производств.

В 1937 г. Г. К. Борескову была присуждена ученая степень кандидата химических наук без защиты диссертации, а в 1946 г. — доктора наук за диссертацию «Теория сернокислотного катализа», в том же году он утвержден в ученом звании профессора. За цикл работ по сернокислотному катализу Г. К. Боресков был удостоен звания лауреата Государственной премии СССР (1942 г.) и награжден орденом «Знак Почета» (1944 г.).

Важнейшим итогом этого периода деятельности Г. К. Борескова является создание научных основ комплексного подхода к разработке и промышленному освоению катализаторов. Широкий круг возникающих при этом научных и инженерно-технических проблем отчетливо сформулирован в заключении его классической монографии «Катализ в производстве серной кислоты» [1954]:

«Изыскание катализатора, изучение на нем кинетики контактной реакции, выяснение роли процессов переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора, определение оптимальной внутренней структуры и размеров зерен катализатора, вычисление оптимальных температур и оптимального состава газовой смеси, расчет перепада температур внутри зерен и между их поверхностью и газовым потоком, вычисление необходимого теплоотвода на разных стадиях контактирования, создание конструкции, обеспечивающей осуществление найденного теплоотвода, и, наконец, проверка с помощью моделей равномерности распределения газа по сечению выбранной конструкции — таков неполный перечень различных, но тесно связанных между собой задач, возникающих перед исследователем каждого контактного процесса» (с. 340).

Успешно решая эти проблемы, Г. К. Боресков в то же время создавал общие методы их решения. Из них выросли основные направления его исследований, которые после Одессы он продолжил в Москве, куда была переведена лаборатория катализа, сначала в Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгицидов (НИИУИФ) (1937—

1946 г.), а затем в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова (1946—1959 гг.).

В послевоенные годы Г. К. Боресков активно участвовал в решении ряда задач, имеющих важное значение для восстановления народного хозяйства, укрепления научного, экономического и оборонного потенциала нашей страны. В 1953 г. за разработку новых каталитических процессов Г. К. Борескову была вторично присуждена Государственная премия СССР, тогда же он был награжден орденом Трудового Красного Знамени. Наряду с научными исследованиями Георгий Константинович в эти годы много сил отдавал педагогической деятельности. Более 10 лет (1948—1959) он руководил кафедрой разделения и применения изотопов в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева и внес существенный вклад в подготовку кадров физикохимиков для новой отрасли отечественной промышленности — атомной энергетики.

В 1953 г. на Всесоюзном совещании по гетерогенному катализу в химической промышленности Г. К. Боресков выступил с программным изложением своих взглядов на сущность каталитического действия. В этом докладе (им открывается настоящий сборник) Георгий Константинович последовательно обосновал принципы химического подхода к катализу и сделал ряд важных обобщений (представление о поверхностных промежуточных соединениях, понятие об удельной каталитической активности и принцип ее постоянства, роль воздействия реакционной среды и др.), которые в дальнейшем получили глубокое развитие.

В этот период существенно расширяются области и масштабы промышленного применения катализа. Вместе с тем во всем мире интенсивно развиваются научные исследования — накапливается огромный экспериментальный материал и разрабатываются разнообразные теоретические подходы к объяснению сущности катализа. Участвуя в острых научных дискуссиях, Г. К. Боресков немало способствовал формированию представления о катализе как о явлении многоплановом, не укладывающемся в прокрустово ложе ограниченных концепций. Теоретические и экспериментальные исследования Г. К. Борескова оказались исключительно актуальными и сыграли важную роль в формировании науки о катализе, для которой 1950-е годы явились переломными. Именно тогда происходит выделение катализа в крупную самостоятельную область науки: в ряде стран создаются новые специализированные институты, возникают специальные научные журналы, организуются регулярные международные конгрессы по катализу (начиная с 1956 г. они проводятся каждый високосный год).

В 1957 г. в нашей стране было принято историческое решение партии и правительства о развитии науки в Сибири. В Новосибирске организуется крупный научный центр — Сибирское отделение Академии наук СССР. Актуальность каталитических исследований обусловила создание в 1958 г. в рамках этого центра специализированного научного института — Института катализа СО АН СССР, организатором и директором которого стал Г. К. Боресков. Вся его дальнейшая творческая жизнь была связана с работами этого института.

В 1958 г. Г. К. Боресков был избран членом-корреспондентом, а в 1966 г. — действительным членом Академии наук СССР. Георгий Константинович принимал активное участие в создании и деятельности Сибирского отделения АН СССР. Он являлся членом президиума СО АН СССР и возглавлял Объединенный ученый совет по химическим наукам, координирующий работы институтов химического профиля в Сибири.

В 1967 г. Г. К. Борескову присвоено звание Героя Социалистического Труда за выдающиеся заслуги в развитии химической науки и промышленности и активное участие в создании Сибирского отделения Академии наук СССР.

Созданный и руководимый Г. К. Боресковым Институт катализа СО АН СССР за сравнительно короткое время приобрел мировую известность. Сейчас он является самым крупным в мире специализированным научным учреждением в области катализа, оснащен современным оборудованием, уникальными приборами и электронно-вычислительными машинами. В институте работает более 900 человек, в том числе более 120 докторов и кандидатов наук, значительная часть которых является учениками Георгия Константиновича. С самого начала работы института велись по всем основным направлениям катализа, сформулированным Г. К. Боресковым: теория каталитического действия; научные основы приготовления катализаторов; разработка новых и усовершенствование существующих катализаторов и процессов; математическое моделирование каталитических процессов и реакторов. За успехи в развитии химической науки и подготовку высококвалифицированных научных кадров институт в 1969 г. награжден орденом Трудового Красного Знамени. В 1980 г. институт награжден международной премией «Золотой Меркурий».

Г. К. Боресков явился инициатором создания вблизи новосибирского Академгородка специального конструкторского бюро катализаторов, в задачу которого входит создание крупных опытных партий катализаторов и их ускоренное внедрение в промышленном масштабе. По инициативе Георгия Константиновича был образован отдел Института катализа в г. Омске.

Почти одновременно с организацией Сибирского отделения АН СССР был создан Новосибирский государственный университет, призванный готовить кадры для институтов новосибирского научного центра. Г. К. Боресков основал и возглавил кафедру катализа и адсорбции, свыше ста выпускников которой в настоящее время работают в Институте катализа. Некоторые из них заведуют лабораториями, среди них несколько докторов и десятки кандидатов наук. Прочитанный Георгием Константиновичем на кафедре основной специальный курс («Катализ») опубликован в 1971 г.

Г. К. Боресков постоянно вел большую научно-организаторскую работу по координации и развитию исследований в области катализа в нашей стране, возглавляя Научный совет по катализу АН СССР и Научный совет «Катализ и его промышленное использование» Государственного комитета по науке и технике. Он входил в состав Комитета по Ленинским и Государственным премиям СССР в области науки и техники при Совете Министров СССР, Научно-технического совета Министерства химической промышленности СССР.

Огромная заслуга принадлежит Г. К. Борескову в успешном развитии многостороннего сотрудничества социалистических стран в области катализа. Он возглавлял Международную комиссию по научной проблеме «Кинетика и катализ» и был уполномоченным СССР в Координационном центре СЭВ по промышленным катализаторам. Этот центр, работающий при Институте катализа в Новосибирске, был организован по предложению Г. К. Борескова.

Под руководством Г. К. Борескова велась большая работа по расширению научно-технических связей советских и зарубежных ученых.

По его инициативе организованы периодические двухсторонние семинары по катализу — советско-японские, советско-французские, советско-индийские. Г. К. Боресков являлся главным координатором СССР в советско-американском научном сотрудничестве по проблеме «Химический катализ». В течение нескольких лет (1972—1976) Георгий Константинович был президентом Международного конгресса по катализу. Во всех конгрессах, начиная со второго, он принимал активное участие, выступал с лекциями и докладами, возглавлял делегацию советских ученых.

Г. К. Боресков входил в состав редколлегий наиболее авторитетных периодических изданий по катализу, отечественных и международных. Он был главным редактором журнала «Кинетика и катализ» с момента его основания. При непосредственном участии Георгия Константиновича основан советско-венгерский журнал «Сообщения по кинетике и катализу» («Reaction Kinetics and Catalysis Letters»), он являлся главным редактором советской секции журнала. Георгий Константинович был членом редколлегии журнала «Applied Catalysis» и периодических сборников «Advances in Catalysis» и «Catalysis Reviews».

За заслуги перед советской наукой, большую научную, педагогическую, научно-организационную и общественную деятельность академику Г. К. Борескову было присвоено звание Героя Социалистического Труда, он награжден тремя орденами Ленина, другими орденами и медалями. Дважды Г. К. Боресков был удостоен звания лауреата Государственной премии СССР, а также лауреата Государственной премии УССР, награжден двумя золотыми медалями ВДНХ. Научная деятельность Г. К. Борескова высоко оценена также и за рубежом. Он был избран иностранным членом национальных академий ряда стран, почетным доктором нескольких зарубежных университетов. Правительство Народной Республики Болгарии наградило его орденом Кирилла и Мефодия.

До конца своих дней Г. К. Боресков неутомимо трудился, был полон новых творческих замыслов. Внезапная смерть 12 августа 1984 г. оборвала эту яркую жизнь, всецело отданную науке.

Г. К. Борескову принадлежит свыше 800 научных трудов и изобретений. Кроме оригинальных научных статей и обстоятельных обзоров им было издано несколько монографий и учебных пособий («Катализ в производстве серной кислоты», «Катализ», «Технология серной кислоты», «Технология химического изотопного обмена» и др.). В последние месяцы жизни Г. К. Боресков работал над капитальным трудом «Гетерогенный катализ», который, к сожалению, остался незаконченным. Работу над этой книгой, изданной в конце 1986 г., завершили его ученики.

Творческое наследие Г. К. Борескова охватывает все основные направления катализа, в которых он всегда гармонично сочетал вопросы теории и практики. Издание «Избранных трудов» академика Г. К. Борескова, несомненно, послужит стимулом для дальнейшего развития науки о катализе и будет заслуженной данью светлой памяти ученого, 80-летие со дня рождения которого в 1987 г. будет отмечать мировая научная общественность.

В. С. Музыкантов

И. ПРЕДВИДЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

1. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*[Гетерогенный катализ в химической промышленности:
Материалы Всесоюзного совещания,
1953 г. — М., 1955. — С. 5—28]*

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПРОМЕЖУТОЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ КАТАЛИЗЕ

Для построения теории катализа необходимо прежде всего решить вопрос о характере взаимодействия между катализатором и реагирующими веществами. Подавляющее большинство исследователей считает, что изменение скорости химических реакций при катализе является результатом промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором. Это справедливо и для процессов гетерогенного катализа на твердых катализаторах, во время которых происходит промежуточное химическое поверхностное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором. Химическая природа промежуточного взаимодействия при катализе проявляется в соответствии химических свойств катализатора со свойствами участвующих в реакции веществ и в специфичности действия большинства катализаторов. Это представление подтверждается всей практикой изыскания катализаторов, показывающей, что решающим фактором, определяющим каталитическую активность, является химический состав катализатора.

Значение химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором достаточно четко показал еще сто лет тому назад профессор Харьковского университета А. И. Ходиев, подвергший правильной критике идеалистические взгляды Берцелиуса и механистические представления Либиха. Интересное высказывание по этому вопросу содержится в «Основах химии» Д. И. Менделеева [1]. Разбирая камерный процесс получения серной кислоты, Д. И. Менделеев указывает, что случай этот «очень поучителен, потому что частности, к нему относящиеся, изучены и показывают, что в так называемых контактных или каталитических явлениях можно улавливать промежуточные формы взаимодействия». На деформацию молекул реагирующих веществ в результате взаимодействия с катализатором неоднократно указывал Н. Д. Зелинский [2].

К сожалению, в большинстве современных работ представление о химической природе промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором недостаточно подчеркивается, а иногда даже отвергается. Так, например, Г. И. Цигуро в предисловии к переводу книги С. Беркмана и др. «Катализ в неорганической и органической химии» пишет: «В гетерогенном катализе теория промежуточных соединений хотя часто и подтверждается экспериментальными материалами, но не может объяснить многие явления, поэтому не может считаться приемлемой». Далее Г. И. Цигуро даже берет на себя смелость заявить, что «химическая теория катализа, т. е. теория промежуточного образования в процессе каталитической реакции «настоящих» химических соединений, никогда среди

ученых Советского Союза не пользовалась большой популярностью». Если под термином «настоящее» соединение подразумевается поверхностное химическое соединение реагирующих веществ с катализатором, то это утверждение безусловно неверно по отношению к большинству советских ученых. Однако можно указать ряд статей и даже объемистых монографий, посвященных вопросам гетерогенного катализа, в которых совершенно отсутствует упоминание о химическом промежуточном взаимодействии, о влиянии химических свойств и химического состава на активность катализаторов. В результате этого у неопытных исследователей, начинающих работать в области катализа, создается ложное представление о том, что химический подход к катализу является чем-то устаревшим, ненужным, не соответствующим современному уровню развития физической химии.

Возражения, выдвигаемые иногда против представления о химической природе промежуточного взаимодействия при гетерогенном катализе, отчасти связаны с неверной трактовкой природы промежуточных соединений, которая дается в отдельных работах. Так, многие исследователи рассматривали такие промежуточные соединения как образующие отдельные объемные фазы (например, окислы в случае окислительных реакций, гидриды при реакциях гидрирования, карбиды при синтезах на основе водяного газа и т. п.). Такой взгляд на промежуточные соединения опровергается общими соображениями о невозможности стационарного протекания промежуточного взаимодействия на границе раздела твердых фаз и не согласуется с экспериментальными данными для отдельных реакций гетерогенного катализа. Справедливая критика подобных представлений о фазовой, объемной природе промежуточных соединений часто неверно трактуется как общее опровержение возможности химического взаимодействия при гетерогенном катализе. В результате этого некоторые исследователи избегают упоминать о химическом взаимодействии, предпочитая пользоваться термином адсорбция, допускающим самое широкое толкование.

Не следует думать, что дело здесь только в терминологии. Недооценка роли химического взаимодействия в гетерогенном катализе проявляется в увлечении поисками особых каталитических активных структур при совершенно недостаточном изучении зависимости каталитической активности от химического состава катализатора и свойств поверхностных промежуточных соединений. Единство каталитического процесса как процесса, включающего взаимодействие реагирующих веществ с твердым катализатором, разрывается. Катализатор по существу рассматривается лишь как геометрическое место протекания реакции, характеризующееся определенным потенциалом; воздействие реагирующих веществ на катализатор, приводящее к изменению его свойств, игнорируется.

Между тем построение теории катализа, способной объяснить и предвидеть каталитическое действие, возможно только на основе представлений о катализе как о химическом в своей сущности явлении, путем изучения специфических особенностей промежуточного химического взаимодействия. Отход от этой химической основы неизбежно приводит к формализму, примером чего могут служить некоторые работы по теориям «активных центров», и к явному идеализму, нашедшему выражение в так называемой теории аггравации, предполагающей особого рода влияние «неравновесных» масс на энергию активации, проявляющееся на расстоянии [3].

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изучение промежуточных соединений при гетерогенном катализе представляет значительные трудности, так как эти соединения являются продуктами поверхностного взаимодействия молекул реагирующих веществ со всем кристаллом твердого тела. Некоторые исследователи высказывали даже сомнение в возможности участия в промежуточном химическом взаимодействии (а следовательно, и в катализе) кристаллических веществ в их нормальном состоянии и предполагали, что для проявления каталитической активности необходимо особое состояние вещества.

Наиболее последовательно эту точку зрения развивал в своих работах проф. Н. И. Кобозев, предположивший, что каталитической активностью обладает лишь аморфная фаза в виде ансамблей из определенного небольшого числа атомов, в отношении которой кристаллическая фаза выполняет только роль носителя [3].

Между тем нет никаких оснований считать кристаллическое вещество лишенным каталитической активности. Подавляющее большинство катализаторов, используемых в технике, является кристаллическими веществами, средний размер этих кристаллов обычно легко поддается измерению, и часто можно непосредственно наблюдать отдельные кристаллы с помощью электронного микроскопа. Реакционная способность поверхности твердых кристаллических катализаторов достаточно велика, чтобы объяснить их каталитическое действие. Адсорбционные исследования свидетельствуют, что поверхность каталитических металлов, окислов и других соединений обладает значительной химической активностью; она с большой скоростью и значительным выделением тепла связывает молекулы многих газов. Высокая химическая активность поверхности кристаллических веществ подтверждается также данными по скорости изотопного обмена поверхностных атомов с различными газами. Так, например, С. М. Карпачева и А. М. Розен [4] и другие исследователи показали, что атомы кислорода поверхности многих окислов даже при низких температурах с большой скоростью обмениваются с атомами молекулярного кислорода и кислорода, содержащегося в парах воды. Следовательно, кристаллические вещества обладают достаточной химической активностью для промежуточного взаимодействия с реагирующими веществами и нет необходимости постулировать особые некристаллические состояния или структуры для объяснения каталитического действия.

Отсюда не следует, что только кристаллы могут обладать каталитической активностью. В гетерогенном катализе используются и аморфные (или во всяком случае рентгеноаморфные) катализаторы, например алюмосиликаты, силикагель и др.

Силы связи, обуславливающие образование поверхностных соединений, существенных для катализа, имеют ту же природу, что и силы связи в обычных химических соединениях. Однако проявление этих сил при поверхностном взаимодействии характеризуется рядом специфических особенностей, обусловленных тем, что одним из участников взаимодействия является твердое тело со сложной электронной структурой. Так, например, энергия связи зависит от числа уже прореагировавших молекул вещества.

Все это приводит к тому, что поверхностные соединения гораздо богаче по набору возможных энергий связи и соответственно менее дискретны по своим свойствам, чем обычные стехиометрические соединения

с ограниченным числом атомов. Этим обстоятельством, по-видимому, и определяется широкое распространение гетерогенного катализа на твердых катализаторах. С другой стороны, в этом лежит причина и тех трудностей, с которыми связано построение теории гетерогенного катализа, и то особое место, которое он занимает в науке.

Гетерогенный катализ является одним из наиболее важных и распространенных проявлений поверхностного химического взаимодействия. Этому взаимодействию свойственны свои специфические закономерности. Выявление этих закономерностей, развитие химии поверхностных соединений и являются необходимыми условиями создания теории гетерогенного катализа.

РАБОТАЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ускорение реакции при гетерогенном катализе в большинстве случаев обуславливается тем, что энергия активации всех этапов нового реакционного пути, возникающего в результате поверхностного взаимодействия с катализатором, ниже энергии активации реакции в отсутствие катализатора. Лишь в редких случаях ускорение процесса связано с возникновением цепной реакции, переходящей в объем. Поэтому в подавляющем большинстве случаев каталитическая активность твердых катализаторов пропорциональна величине их работающей поверхности и может быть выражена как произведение величины этой поверхности на удельную каталитическую активность — активность, отнесенную к единице поверхности:

$$k = k_{\text{уд}} \cdot S,$$

где k — общая каталитическая активность; $k_{\text{уд}}$ — удельная каталитическая активность; S — работающая поверхность катализатора.

Для массивных катализаторов работающая поверхность равна полной величине поверхности катализатора. Если же катализатор представляет собой пористые зерна с развитой внутренней поверхностью и скорость реакции значительна, то скорость диффузии может оказаться недостаточной для выравнивания концентраций реагирующих веществ в глубине зерна и в газовом потоке. Вследствие этого скорость реакции на части внутренней поверхности может быть значительно снижена и работающая поверхность составит лишь некоторую долю от всей внутренней поверхности.

Доля работающей поверхности зависит от удельной активности, пористой структуры, размера зерен катализатора, температуры, состава реакционной смеси и других факторов, определяющих скорость реакции.

Профессор А. М. Рубинштейн [5] рекомендует пользоваться величиной эффективной внутренней поверхности, определяемой путем измерения адсорбции молекул самого реагирующего вещества. При этом из общей поверхности катализатора исключается часть, недоступная по чисто геометрическим причинам для молекул реагирующего вещества. В действительности степень использования внутренней поверхности пористых катализаторов обычно определяется не тем, что отдельные капилляры слишком узки для проникновения в них молекул реагирующего вещества, а соотношением скоростей реакции и диффузии. Величина работающей

поверхности определяется не только характером пористой структуры катализатора. Она зависит и от его удельной активности, и от условий осуществления реакции. Поэтому пользование величиной эффективной внутренней поверхности для характеристики катализатора нецелесообразно.

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Мы еще вернемся к вопросу о возможности увеличения работающей поверхности, а сейчас рассмотрим первый множитель, определяющий активность катализаторов, — удельную каталитическую активность. Эта величина специфична для вещества катализатора. Из химической природы промежуточного взаимодействия при гетерогенном катализе непосредственно вытекает, что удельная активность катализатора в отношении определенной реакции должна зависеть от химического состава катализатора.

Для развития теории приготовления катализаторов весьма важно знать, в каких пределах может меняться удельная каталитическая активность катализатора постоянного состава, т. е. в какой мере она зависит от состояния вещества. В большинстве руководств по катализу и оригинальных исследований указывается, что в зависимости от условий приготовления, термической обработки и других факторов удельная каталитическая активность катализаторов постоянного состава может меняться в очень широких пределах. Отмечается, что высокая удельная активность свойственна веществу в тонкодисперсном состоянии, с нарушенной, деформированной кристаллической решеткой, в то время как хорошо образованные крупные кристаллы неактивны или малоактивны. Во многих книгах, посвященных гетерогенному катализу, можно встретить указание на то, что в результате прогрева при высоких температурах каталитическая активность катализатора снижается гораздо быстрее, чем уменьшается его поверхность.

Представление о том, что каталитическая активность проявляется при особом состоянии вещества, в значительной мере определило направление теоретических работ по гетерогенному катализу в сторону поисков особых структур вещества, определяющих каталитическую активность, и методов создания этих структур (например, теория пересыщения). Высказывались предположения, что каталитическая активность свойственна лишь определенным элементам кристаллической решетки катализаторов, докристаллическим аморфным ансамблям (Н. И. Кобозев), всякого рода нарушениям нормальной кристаллической решетки, обладающим избыточной свободной энергией (С. З. Рогинский), и др. При всех этих предположениях считалось, что эти активные образования — активные центры — занимают лишь небольшую долю поверхности катализатора и концентрация их может меняться в широких пределах путем изменения условий приготовления катализатора. Некоторые «охотники за активными центрами» обнаруживали даже для одного катализатора по несколько видов активных центров, обладающих различными каталитическими свойствами.

Чрезвычайно интересно установить, в какой мере обоснован экспериментально этот укоренившийся в сознании исследователей вывод о возможности изменения в широких пределах удельной каталитической активности катализаторов постоянного состава. Оказывается, как это ни удивительно, что подтверждающие его сколько-нибудь систематические, надежные экспериментальные данные отсутствуют. Часто цитируемые

Т а б л и ц а 1

Каталитическая активность силикагеля в отношении реакции гидролиза хлорбензола

Температура прокаливания силикагеля, °С	Поверхность S , м ² /г	Константа скорости реакции, отнесенная к одному грамму катализатора k	Удельная каталитическая активность $k/S \cdot 10^3$
525	500	7,2	15,8
600	480	6,0	12,5
700	280	4,8	17,0
800	225	3,1	14,0
900	70	1,3	19,0

данные Пальмера [6] и других авторов о высокой каталитической активности меди, восстановленной из окиси, и о полном отсутствии активности пластинки электролитической меди рассматривались без учета различия в величинах поверхности сравниваемых образцов. Эти различия были столь велики, что разницу в активности можно легко объяснить разной удельной поверхностью. Малонадежно и сообщение Эккеля [7] об изменении активности деформированной никелевой пластинки в 1000 раз после прогрева ее при 1000°C в вакууме.

Недостаточная надежность экспериментальных данных по удельной каталитической активности и неправильная интерпретация результатов некоторых измерений связаны с тем, что в большинстве исследований каталитической активности не была известна поверхность катализатора и не всегда учитывались осложнения, связанные с медленностью протекания процессов переноса реагирующих веществ к внутренней поверхности зерен.

Для решения вопроса о пределах возможного изменения удельной активности катализаторов постоянного состава необходимы прямые экспериментальные измерения активности и величины работающей поверхности катализаторов, приготовленных различным способом. Это стало возможным благодаря разработке надежных адсорбционных методов измерения внутренней поверхности пористых катализаторов и раздельного измерения поверхности отдельных компонентов для некоторых сложных систем. С помощью этих методов в нашей лаборатории в течение последних лет были произведены измерения удельной каталитической активности некоторых катализаторов.

В табл. 1 приведены данные по удельной каталитической активности силикагеля, прокаленного при разных температурах, полученные В. А. Дзисько, А. А. Вишневской и В. С. Чесаловой [8]. Активность катализатора определялась в отношении реакции гидролиза хлорбензола при 525°C. Как установлено специальными опытами, в этих условиях реакция протекает в кинетической области. Для всех исследованных образцов удельная каталитическая активность приблизительно одинакова. Даже после прогрева при 900°C, приведшего к уменьшению поверхности катализатора почти в семь раз, удельная активность катализатора почти не изменилась.

Аналогичные результаты получены В. А. Дзисько, М. С. Борисовой и В. Н. Краснопольской [9] для окиси алюминия (табл. 2). В этом случае измерялась каталитическая активность в отношении реакции дегидратации этилового спирта при 400°C. Исследование проводили с тонко

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность окиси алюминия в отношении реакции дегидратации этилового спирта

Способ приготовления образцов окиси алюминия	Поверхность S , м ² /г	Удельная каталитическая активность h/S	Фазовый состав
Из нитрата	330	47	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Из алюмината	300	41	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Из амальгамы	225	43	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Из технической гидроокиси (промыт)	195	34	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Из нитрата после прогрева			
при 450°C	330	32	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
при 600°C	300	28	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
при 800°C	180	35	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
при 1000°C	135	43	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
при 1200°C	5	1,1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

измельченным катализатором (0,1—0,15 мм), что обеспечивало протекание реакции в кинетической области. Для достижения изотермичности катализатор разбавляли значительным количеством инертного материала.

Полученные результаты показывают, что удельная каталитическая активность чистой окиси алюминия, приготовленной различными способами, в том числе и путем термической диссоциации нитрата алюминия, минуя гидроокись, приблизительно одинакова.

При термической обработке до 1000°C включительно удельная активность окиси алюминия также существенно не изменяется. После прокаливания при 1200°C наблюдается очень резкое уменьшение поверхности окиси алюминия и падение удельной активности почти в 40 раз. При этом меняется и направление реакции: если на всех остальных образцах реакция протекает в направлении дегидратации и основным продуктом является этилен, то на образцах, прокаленных при 1200°C, реакция протекает преимущественно в сторону дегидрирования и в газообразных продуктах реакции содержится до 90% водорода. Рентгеновское исследование образцов катализаторов показало, что эти изменения вызваны превращением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, после прокаливания при 1200°C окись алюминия из высокоактивного дегидратирующего катализатора превращается в малоактивный дегидрирующий. Это показывает, что каталитическая активность определяется не только химическим составом, но и химическим строением катализатора.

Приблизительное постоянство удельной каталитической активности установлено также В. А. Дзисько, М. С. Борисовой, Н. В. Демич и Т. Я. Тюликовой для окиси магния в отношении реакции разложения этилового спирта при 400—450°C. Образцы окиси магния, приготовленные различными способами и различающиеся величиной поверхности и активностью единицы объема, обладают приблизительно одинаковой удельной каталитической активностью. Прогрев при высокой температуре, сопровождающийся значительным уменьшением поверхности, не приводит к уменьшению удельной каталитической активности. Интересно, что указанные изменения условий приготовления и термической обработки не

сказались на выходе отдельных продуктов реакции, число которых для этого катализатора довольно велико, т. е. не изменили избирательность действия окиси магния.

Приведенные данные опровергают распространенное мнение, что поверхность катализатора утрачивает свои каталитические свойства после прогрева при высоких температурах. При отсутствии фазовых превращений прогрев может весьма существенно изменить величину поверхности катализатора, не сказываясь заметно на величине удельной каталитической активности. Этот вывод подтверждается и данными других исследователей.

Так, Макстэд, Мун и Овергейдж [10] нашли, что каталитическая активность платиновой черни в отношении реакции гидрирования циклогексена после прогрева при высокой температуре снижается пропорционально уменьшению поверхности, т. е. удельная активность остается постоянной. Очень показательны в этом отношении данные Бика по изменению каталитической активности пленок никеля, подвергнутых рекристаллизации при различных температурах. В работе, опубликованной в 1940 г. [11], Бик установил, что после рекристаллизации каталитическая активность пленки никеля в отношении реакции гидрирования этилена уменьшается значительно сильнее, чем адсорбция водорода, характеризующая изменение поверхности. Однако более тщательное исследование адсорбции водорода с учетом адсорбции, а также измерение поверхности по адсорбции окиси углерода и по БЭТ с помощью адсорбции криптона при -196°C заставило Бика в более поздней работе [12] признать, что при рекристаллизации пленок никеля каталитическая активность меняется строго пропорционально поверхности и что, следовательно, удельная каталитическая активность сохраняется при этом постоянной.

Значительный интерес представляет выяснение возможности изменения удельной активности в зависимости от дисперсности. Как уже упоминалось, среди работающих в области катализа было распространено мнение, что каталитическая активность свойственна веществу только в тонкодисперсном состоянии. С другой стороны, высказывались предположения о наличии максимума активности при определенной дисперсности, лежащего, по данным некоторых исследователей [13], для никеля при $60-80 \text{ \AA}$, для окиси магния при 30 \AA и т. п. Несмотря на большое число исследований, методические погрешности опытов заставляют признать эти результаты недостаточно надежными и существование максимума сомнительным. В этом отношении знаменательно, что наиболее активный исследователь этого вопроса проф. А. М. Рубинштейн, обнаруживший упомянутые выше максимумы активности, в последнее время пришел к выводу [5], что понижение активности тонкодисперсных образцов связано с уменьшением поверхности зерен катализатора, доступной для реагирующих веществ, вследствие уменьшения размера пор.

В нашей лаборатории было предпринято сравнительное исследование удельной активности массивной и дисперсной платины. М. Г. Слинко, В. С. Чесалова и А. Г. Филиппова исследовали образцы массивной платины — фольгу, проволоку и сетку, платиновую губку, полученную прогревом платиновой черни, и платинированный силикагель, содержащий 0,2 и 0,5% платины. Поверхность образцов массивной платины определялась электрохимически, путем измерения емкости двойного слоя; поверхность платиновой губки была измерена по адсорбции аргона при -183°C ; поверхность платины в платинированном силикагеле — по адсорбции водорода.

Т а б л и ц а 3
Удельная каталитическая активность платины в отношении
окисления двуокиси серы

Образец катализатора	Поверхность 1 г Pt, см ²	Константа скорости	
		на 1 г Pt	на 1 см ² по- верхности Pt $k \cdot 10^2$
Платина на силикагеле (0,2% Pt)	$3,0 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^3$	0,37
Платина на силикагеле (0,5% Pt)	$7,0 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^3$	0,40
Губчатая платина	$1,7 \cdot 10^3$	3,9	0,23
Проволока (0,1 мм)	20,6	0,054	0,26
Сетка	22,6	0,11	0,49
Фольга	6,9	0,12	1,74

Каталитическая активность определялась в отношении реакции окисления двуокиси серы и водорода (табл. 3, 4). В обоих случаях, несмотря на изменение более чем в 10 тыс. раз удельной поверхности платины и каталитической активности, отнесенной к 1 г Pt, удельная каталитическая активность оставалась приблизительно постоянной. Несколько повышенной оказалась активность платиновой фольги, что, возможно, связано с влиянием примесей [14].

Постоянство удельной активности следует и из результатов ряда работ других исследователей. Так, исследования А. Е. Агронома [15], Силлера [16], Шлееде, Рихтера и Шмидта [17] указывают на приблизительно постоянное количество активности окиси цинка, приготовленной различными способами, в отношении реакции разложения метилового спирта. Совсем недавно Е. Я. Рабинович, Г. Д. Снегирева и П. А. Теснер [18], исследуя крекинг фракции парафиновых углеводородов на различных сортах сажи — канальной, ацетиленовой, термической с поверхностью соответственно 100, 65 и 15 м²/г, показали, что удельная каталитическая активность составляет 5,4; 3,4 и 5,5, т. е. представляет величину одного порядка. Гофман и Гофер [19] нашли, что изменение размера первичных кристаллов графита с 30 до 3500 Å не сказывается заметно на их удельной каталитической активности в отношении реакции взаимодействия водорода и брома.

Все эти данные позволяют сделать вывод, что удельная каталитическая активность сравнительно мало зависит от состояния поверхности и определяется в основном химическим составом катализатора и его химическим строением.

Вывод о приблизительном постоянстве удельной каталитической ак-

Т а б л и ц а 4
Удельная каталитическая активность платины в отношении
окисления водорода

Образец катализатора	Поверхность 1г Pt, см ²	Удельная активность	Энергия активации, кал/моль
Платина на силикагеле (0,2% Pt)	$3,0 \cdot 10^5$	14	9 500
Проволока (0,1 мм)	20,6	5,5	10 400
Фольга	6,9	9,0	10 600

тивности катализаторов постоянного состава нельзя считать универсальным. Он ограничивается, во-первых, возможностью различного развития разных граней кристаллов катализатора. Так, рядом исследований показано, что активность разных граней может различаться в несколько раз. Кроме того, не всегда удается при вариации поверхности полностью избежать изменений состава.

Существенные изменения состава происходят под воздействием самих реагирующих веществ, и при медленном установлении стационарного состояния это может приводить к заметным колебаниям активности.

В случае неоднородных многокомпонентных катализаторов удельная активность может значительно изменяться при постоянном общем составе в зависимости от распределения отдельных компонентов, развития поверхности контакта между отдельными фазами и т. п. Не исключено, наконец, что при низких температурах могут сравнительно длительное время существовать сильно деформированные структуры, удельная каталитическая активность которых отлична от активности нормальных структур.

Независимо от этих ограничений представление о приблизительном постоянстве удельных активностей катализаторов постоянного состава имеет большое значение для развития теории гетерогенного катализа. Действительно, если это положение справедливо, то основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность, является не состояние вещества, а его химический состав, и, следовательно, основной задачей теории является выяснение зависимости удельной каталитической активности от химического состава и химического строения твердых катализаторов. Соответственно этот вывод ориентирует и практику изыскания катализаторов, указывая, что основным способом вариации активности является изменение химического состава, а для катализаторов постоянного состава — величины работающей поверхности путем регулирования внутренней поверхности и характера пористой структуры.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЗАПОЛНЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ

В качестве косвенных доказательств возможности значительного изменения удельной каталитической активности катализаторов постоянного состава часто приводятся данные о значительной неоднородности поверхности активных контактов и резком изменении их активности под влиянием малых количеств ядов. В связи с этим надо заметить, что сама по себе неоднородность поверхности катализатора еще не означает, что его удельная активность должна существенно меняться в зависимости от условий приготовления, так как характер неоднородности при этом может сохраняться приблизительно одинаковым. Нет оснований сомневаться, что поверхность реальных твердых тел в какой-то мере неоднородна, и для отдельных систем неоднородность качественно подтверждена дифференциальным изотопным методом, предложенным С. З. Рогинским и Н. П. Кейнер [20]. Однако результаты количественных измерений, обычно используемых для расчета неоднородности (данные об изменении теплоты и скорости адсорбции с изменением степени заполнения, форма изотермы адсорбции, вид кинетических уравнений для ряда контактных реакций и др.), можно строго интерпретировать лишь как изменение свободной энергии образования поверхностного соединения по мере запол-

нения поверхности. Нельзя утверждать, что это изменение свободной энергии поверхностного взаимодействия вызывается первоначальной энергетической неоднородностью поверхности катализатора. Наоборот, несомненно, что в большинстве случаев взаимодействие с молекулами газа существенно влияет на свойства поверхности катализатора и оказывает гораздо большее влияние на изменение энергии связи последующих молекул, чем первоначальная неравноценность отдельных участков поверхности. Изменение теплот адсорбции с заполнением поверхности и другие указанные выше зависимости не только обуславливаются возможной первоначальной неоднородностью поверхности, но являются также следствием взаимодействия газов с поверхностью катализатора. Эти зависимости определяются свойствами всей системы газ — катализатор и не могут поэтому характеризовать первоначальное состояние поверхности катализатора вообще. Неправильно рассматривать поверхность в отрыве от взаимодействующего с ней газа и пытаться, как это предлагалось [21], составлять паспорт поверхности, характеризующий ее неоднородность по отношению к любым процессам поверхностного взаимодействия.

Не могут быть однозначно истолкованы и опыты по отравлению контактов. Резкое снижение активности под влиянием малых количеств яда указывает лишь на то, что взаимодействие с ядом гораздо глубже и значительнее меняет свойства катализатора, чем можно ожидать, если исходить из представления о простой блокировке поверхности.

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА

Вывод о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности катализаторов постоянного состава означает, что единственным способом значительного изменения удельной активности является изменение химического состава катализатора. Соответственно этому установление закономерностей изменения каталитической активности в зависимости от химического состава катализатора является основной задачей теории гетерогенного катализа.

Надо отметить, что до последнего времени этому вопросу не уделялось необходимого внимания и большинство теоретических работ было посвящено поискам структурных особенностей каталитически активных поверхностей.

Какими же методами предвидения каталитической активности катализатора данного состава мы располагаем? Скорость каталитического процесса определяется скоростью образования и последующего превращения поверхностных промежуточных соединений. Предвидение каталитической активности должно основываться поэтому на свойствах соответствующих поверхностных соединений. К сожалению, наши знания о поверхностных соединениях, образующихся при гетерогенном катализе, весьма ограничены. Естественно поэтому, что в гетерогенном катализе большое распространение получили попытки подойти к определению существующих в этой области закономерностей на основе более общих представлений. Соответствующие методы в основном можно разделить на следующие три группы.

1. Метод аналогии со свойствами известных химических соединений заключается в том, что свойства поверхностных химических соединений, образующихся в результате промежуточного взаимодействия реагирую-

щих веществ с катализатором, предполагают сходными со свойствами известных объемных — газообразных или твердых — соединений, содержащих те же компоненты. Так, например, следуя этому методу, при подборе окисных катализаторов для реакций окисления исходят из способности катализаторов образовывать в данных условиях окислы различной валентности, хотя в процессе катализа происходит только поверхностное взаимодействие, без образования фазы низшего окисла. Точно так же и в процессе гидрирования при синтезе аммиака, синтезах углеводов из водяного газа и др. часто учитывают способность катализатора образовывать кристаллические гидриды, нитриды или карбиды и свойства последних, хотя в процессе катализа и не образуется соответствующих фазовых соединений.

Возможности этого метода, естественно, весьма ограничены, так как он основывается лишь на качественной аналогии в свойствах, далеко не всегда оправдывающейся. В большинстве случаев характер связи в поверхностных соединениях и их термодинамические свойства существенно отличаются от свойств соответствующих кристаллических соединений. Так, например, кристаллические фазовые окислы платины, палладия и некоторых других металлов неустойчивы при высоких температурах, в то время как поверхностные соединения кислорода с этими металлами в тех же условиях весьма устойчивы. Упругость кислорода над этими окислами столь мала, что они не разрушаются при высоковакуумной тренировке при температурах, близких к температуре плавления указанных металлов. Существенно отличаются и теплоты образования поверхностных и кристаллических соединений, что видно на примере окислов и гидридов.

Метод аналогии оказался наиболее плодотворным при сопоставлении таких общих свойств, как кислотность — основность. Известно и подробно изучено большое число протекающих в растворах реакций, ускоряемых кислотами и основаниями; промежуточным этапом этих реакций является переход протона от реагирующего вещества к катализатору или наоборот.

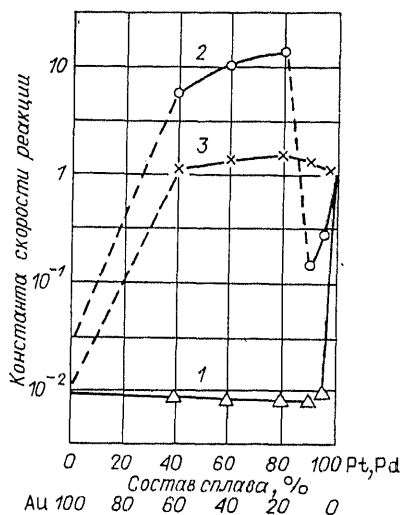
Аналогия в свойствах жидких кислот и твердых катализаторов, обладающих кислотными свойствами [22] (алюмосиликаты, окись алюминия и др.), позволила подойти к выяснению механизма действия твердых катализаторов крекинга, дегидратации, полимеризации и других важных контактных процессов. Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в этом направлении, объяснить каталитическую активность катализаторов этой группы только с точки зрения кислотных свойств их поверхности оказалось невозможным. По-видимому, и в этих случаях промежуточное поверхностное взаимодействие реагирующих веществ с твердым катализатором не сводится только к переходу протона.

Поверхностное взаимодействие характеризуется своими специфическими закономерностями, раскрытие которых необходимо для построения теории катализа.

2. Второй путь предвидения каталитического действия заключается в теоретическом, квантово-механическом расчете поверхностного взаимодействия реагирующих молекул с твердым катализатором. Строгий квантово-механический расчет такого взаимодействия пока невозможен.

Роль электронной структуры твердого тела при взаимодействии с молекулами газа была отмечена еще Л. В. Писаржевским [23] и развивалась в ряде работ С. З. Рогинского [24]. Для полупроводников Ф. Ф. Волькенштейн [25] предложил приближенный метод рассмотрения

Рис. 1. Каталитическая активность сплавов платины и палладия с золотом в реакциях окисления SO_2 на Au—Pt (1), H_2 на Au—Pt (2), H_2 на Au—Pd (3).



поверхностного взаимодействия, основанный на представлении о поверхностных электронных зонах. Хотя этот метод включает большое число упрощающих предположений и неприменим к реальным, практически важным объектам, он интересен тем, что указывает пути установления связи между каталитической активностью и другими свойствами полупроводников (электропроводность, наличие примесей и др.).

Более сложной задачей является построение приемлемого приближенного метода рассмотрения взаимодействия газов с металлами. Попытки связать величину каталитической активности металлов и сплавов с отдельными величинами, используемыми для приближенной характеристики их электронной структуры, с заполненностью зоны Бриллюэна (Шваб) [26], наличием дырок в d -зоне [27] и др. не привели к удовлетворительным результатам. Действительные зависимости оказались гораздо более сложными. Так, например, согласно Даудену [27], каталитическая активность сплавов металлов VIII группы и второй подгруппы I группы в отношении реакций гидрирования кратных связей снижается до нуля по мере заполнения электронами металла I группы дырок в d -зоне металла VIII группы. Для сплавов меди и никеля каталитическая активность линейно снижается от максимального значения для чистого никеля до нуля для сплава с 60% меди, не обладающего дырками в d -зоне. Это, однако, не является общей закономерностью для сплавов такого типа. На рис. 1 приведены данные, полученные в нашей лаборатории М. Г. Слинько, А. Г. Филипповой и Е. И. Волковой, о каталитической активности сплавов платины и палладия с золотом в отношении реакций окисления двуокиси серы и водорода. При окислении двуокиси серы на платиново-золотых сплавах добавление к платине уже 5% золота снижает активность сплава до уровня золота [28]. При окислении на тех же сплавах водорода активность платины быстро снижается при добавлении золота до содержания 10%, затем при увеличении содержания золота до 20% резко возрастает, становится выше активности чистой платины и при дальнейшем добавлении золота постепенно снижается до уровня золота. В случае же палладиево-золотых сплавов добавление к палладию золота не снижает активность вплоть до содержания 60% золота. Эти данные показывают, что заполнение d -зоны по-разному сказывается на изменении каталитической активности различных сплавов в отношении разных реакций. В последнее время за границей получила распространение теория о зависимости каталитической активности металлов от d -характера металлической связи. Эта концепция не может привести к правильным результатам, так как основывается на идеалистическом представлении о «резонансе» между определенными фиктивными структурами металла.

Развитие квантово-механических методов расчета взаимодействия газов с твердыми телами имеет важное значение для развития теории гетерогенного катализа, главным образом как средство выяснения связи между поверхностной химической активностью и другими свойствами твердого катализатора. Не следует, однако, думать, что на основе одних квантово-механических расчетов могут быть раскрыты сложные специфические закономерности поверхностного химического взаимодействия, а следовательно, и гетерогенного катализа. С помощью квантовой механики — механики движения электрона — не могут быть полностью раскрыты специфические закономерности, свойственные более сложной форме движения материи — химическому превращению.

3. Для предвидения возможности поверхностного взаимодействия часто используют представление о значении геометрического соответствия параметров реагирующих молекул и катализатора. Этот важный принцип обязательно должен учитываться при поверхностном взаимодействии молекулы реагирующего вещества более чем с одним атомом поверхности катализатора. Но при этом основная роль принадлежит возможности химического взаимодействия, а геометрическое соответствие играет дополнительную, а не ведущую роль.

К сожалению, это не учитывается в большинстве мультиплетных схем каталитических реакций.

Основным источником обобщения при рассмотрении каталитических свойств различных веществ в отношении разных типов химических реакций служит громадный экспериментальный материал, накопленный в области гетерогенного катализа. Несмотря на узость и нечеткость обобщений, они широко используются для выбора путей подбора катализаторов. Более глубокий анализ опытного материала в большинстве случаев весьма затруднен отсутствием данных о величине работающей поверхности, о действительной температуре, о влиянии процессов переноса и других факторов. В результате даже для простейших реакций мы не располагаем до сих пор данными о величине удельной активности важнейших катализаторов. Известные зависимости каталитической активности от химического состава катализатора носят поэтому качественный характер. Удобнее всего рассматривать их, исходя из периодической системы элементов Д. И. Менделеева, являющейся основным обобщением химических свойств элементов.

Из металлов наибольшей активностью в отношении реакций окисления и восстановления обладают металлы VIII группы. Различия в их каталитическом действии не выявлены достаточно четко и в определенной мере обусловлены различием в устойчивости металлического состояния. Так, каталитическая активность платины в отношении большого числа реакций связана с термодинамической устойчивостью кристаллов металлической платины в условиях проведения реакций гидрирования, окисления и др., с невозможностью образования в этих условиях объемных окислов, гидридов, нитридов и т. п. В то же время металлический никель не может служить катализатором окисления вследствие легкости перехода в объемный окисел. Однако в условиях, исключающих образование объемного окисла, например при взаимодействии кислорода с водородом в присутствии очень большого избытка водорода, удельная активность никеля близка к активности платины.

Активность различных металлов удобнее всего сравнивать в реакциях гидрирования, в условиях которых большинство металлов не испытывает фазовых превращений. Для этих реакций удельная каталитическая

активность металлов в пределах длинных периодов системы Д. И. Менделеева растет от V к VIII группе, достигает максимума у Ni, Pd и Pt, т. е. при почти завершеном заполнении *d*-зоны, и резко снижается при переходе ко второй подгруппе I группы (Cu, Ag и Au). Последние металлы обладают, однако, заметной активностью в отношении гидрирования карбоксильных групп и некоторых реакций парциального окисления. В отношении реакций синтеза и разложения аммиака максимум удельной каталитической активности металлов смещен к Fe — Os, т. е. в сторону меньшего заполнения *d*-зоны.

В тех случаях, когда возможно сравнивать активность металла и его окисла в отношении одного и того же процесса, активность металла оказывается значительно выше. Тем не менее окислы металлов VIII группы и особенно четных рядов длинных периодов V, VI и VIII групп обладают высокой активностью в отношении реакций окисления и дегидрирования.

В отношении реакций гидратации, дегидратации, полимеризации, изомеризации и других реакций, механизм которых связан с промежуточным переходом протона, активностью обладают преимущественно окислы элементов средней части периодической системы — Al, Si, Ti, Nb, Mo, Ta, W и др.

Все эти зависимости еще слабо изучены, сугубо качественны и охватывают лишь очень небольшую часть объектов, представляющих интерес для практики. Тем не менее их значение при решении вопросов подбора катализаторов очень велико, и именно их надо рассматривать как зародыши будущей действенной теории гетерогенного катализа. Для создания этой теории необходимо заменить эти качественные, узкие обобщения количественными зависимостями удельной активности от химического состава и химического строения твердых катализаторов, исследовав эти зависимости для широкого круга соединений и реакций. Это потребует выполнения большого количества прецизионных измерений активности и величины работающей поверхности различных катализаторов в отношении разных реакций. Необходимо также глубокое изучение поверхностного химического взаимодействия путем всестороннего исследования свойств образующихся при катализе поверхностных соединений с помощью химических, оптических, электрохимических и других методов. Только путем обобщения этих данных на основе наиболее общих химических законов, в первую очередь периодического закона Д. И. Менделеева, может быть построена научная теория гетерогенного катализа.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ

Наряду с величиной удельной активности важным фактором, определяющим активность единицы объема катализатора, является величина работающей поверхности. Она может быть изменена в широких пределах главным образом путем изменения внутренней поверхности. Так, поверхность платиновой сетки составляет около 0,003 м²/г, в то время как поверхность платины в платинированном силикагеле достигает 50 м²/г, т. е. превышает поверхность сетки более чем в десять тысяч раз. Изменения активности, вызванные изменением величины работающей поверхности, значительно превосходят наблюдаемые колебания удельной активности катализаторов постоянного состава. Поверхность большинства промыш-

ленных катализаторов весьма велика и составляет обычно десятки, а иногда и сотни квадратных метров на грамм. Она, однако, меньше поверхности активных адсорбентов, что отчасти обусловлено тем обстоятельством, что не всем веществам удастся придать столь развитую поверхность. Кроме того, увеличение внутренней поверхности катализаторов обычно сопровождается уменьшением степени ее использования, что ограничивает возможность увеличения работающей поверхности, определяющей активность единицы объема катализатора.

Для повышения активности катализаторов требуется не просто увеличивать внутреннюю поверхность, а создавать определенную пористую структуру зерен катализатора, обеспечивающую достаточную скорость подвода реагирующих веществ к наиболее удаленным от периферии зерна частям внутренней поверхности и отвода от них продуктов реакции. Для каждого каталитического процесса, в зависимости от условий его проведения, кинетических зависимостей и удельной каталитической активности катализатора, может быть установлена оптимальная пористая структура, обеспечивающая наибольшую скорость реакции [29]. Для медленных реакций, когда скорость диффузионного переноса существенно превосходит скорость химического превращения, наиболее выгодна тонкопористая структура. Минимальный диаметр пор определяется возможностью встречной диффузии реагирующих веществ и продуктов реакции и, в зависимости от их размеров, лежит в пределах 10^{-6} — 10^{-7} см. Для более быстрых реакций, когда скорость химического превращения в глубине зерна заметно ниже, чем на его внешней поверхности, наиболее выгодной из однородных пористых структур является структура с капиллярами, диаметр которых равен средней длине свободного пробега. В случае реакций, проходящих при атмосферном давлении, этот диаметр составляет около 10^{-5} см и становится соответственно меньше при повышенных давлениях (например, при 300 атм около 10^{-7} см).

Для реакций, протекающих при атмосферном давлении, особенно эффективна неоднородная структура с крупными порами диаметром около 10^{-5} см, к стенкам которых примыкают короткие тонкие капилляры с большой поверхностью. Наличие крупных пор, в которых перенос веществ осуществляется посредством нормальной диффузии, обеспечивает проникновение реагирующих веществ далеко в глубь зерен катализатора, вследствие чего скорость реакции увеличивается в 10—100 раз по сравнению со скоростью, достигаемой в случае наиболее выгодной однородной пористой структуры. Этим объясняются многочисленные случаи повышения активности единицы объема катализаторов при увеличении пористости только за счет крупных пор, без заметного увеличения внутренней поверхности.

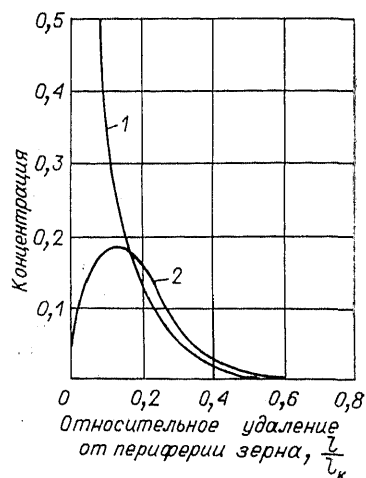
При высоких давлениях, когда даже в самых тонких капиллярах происходит нормальная диффузия, наличие крупных пор не дает положительного эффекта и оптимальной является однородная, тонкопористая структура.

Пористая структура может меняться в результате изменения состава катализатора, условий его приготовления, термической обработки и т. п., что часто является причиной изменений каталитической активности, приписываемых другим факторам.

Игнорирование возможных колебаний доли работающей поверхности при изменении пористой структуры часто приводит к неверным выводам и даже к мнимым открытиям определенных закономерностей. В качестве примера можно привести упоминавшиеся уже выше исследования, в ре-

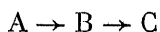
Рис. 2. Изменение концентраций реагирующих веществ в глубине зерна катализатора.

1 — исходное вещество (А); 2 — промежуточное вещество (В).



зультате которых был обнаружен оптимум активности по крупности кристаллов, а также некоторые исследования, позволившие вывести линейную зависимость между изменением энергии активации и логарифмом предэкспоненциального множителя. Удалось показать, что эта зависимость носит формальный характер и связана с изменением наблюдаемой энергии активации, происходящим в результате изменения рабочей поверхности.

Пористая структура зерен катализатора оказывает существенное влияние не только на суммарную скорость процесса, но и на выход отдельных продуктов сложных каталитических реакций. В случае двух последовательных реакций



влияние пористой структуры на избирательность связано с различным изменением концентраций реагирующего вещества и промежуточного продукта в глубине зерна. На рис. 2 показано изменение концентраций веществ А и В (в долях от начальной концентрации вещества А) по длине капилляра для двух последовательных реакций первого порядка.

Как видно из графика, концентрация вещества В проходит через максимум на определенном расстоянии от устья капилляра. От места, где концентрация вещества В максимальная, перенос его происходит в противоположных направлениях, в глубь капилляра, где все вещество В испытывает дальнейшее превращение в вещество С, и к устью капилляра, из которого часть образовавшегося вещества В переходит в газовый поток. Если превращение вещества В внутри зерна катализатора связано с образованием твердого продукта (например, кокса), то последний в наибольшем количестве будет отлагаться не в центре зерна, а на некотором расстоянии от устья капилляра, образуя сферический кольцевой слой. В глубине зерна концентрация вещества В может быть значительно выше, чем вещества А. Это справедливо и для последовательных реакций других порядков. Диффузионное торможение при прочих равных условиях всегда понижает выход промежуточного продукта.

Во всех случаях зависимость избирательного действия катализатора от скорости диффузионного переноса определяется значениями критериев, выражающих соотношения скоростей химического превращения и диффузионного переноса для исходного вещества и для промежуточного продукта. Если значения обоих этих критериев настолько малы, что концентрации исходного вещества и промежуточного продукта существенно не меняются вдоль радиуса зерна, то избирательность не зависит от скорости диффузионного переноса и сохраняет то же значение, что и для непористых катализаторов. При больших значениях обоих или одного из этих критериев концентрации реагирующего вещества вдоль радиусов зерна

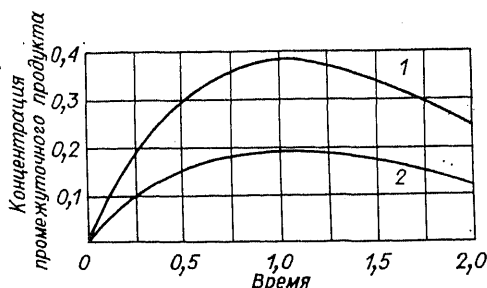


Рис. 3. Выход промежуточного продукта в случае последовательных реакций первого порядка.

1 — область химической кинетики; 2 — область внутренней диффузии.

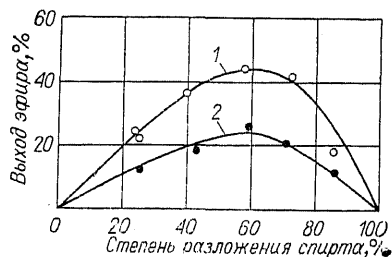


Рис. 4. Выход эфира при дегидратации этилового спирта на окиси алюминия.

Усл. обозн. см. рис. 3.

не успевают выравниваться. Если в середине зерна эти концентрации существенно отличаются от нуля, то избирательность действия катализатора меняется с изменением величины критериев и выход промежуточного продукта уменьшается с уменьшением скорости диффузионного переноса. Если значения обоих критериев настолько велики, что концентрации исходного вещества и промежуточного продукта в середине зерна близки к нулю, то дальнейшее уменьшение скорости диффузионного переноса не изменяет избирательности действия и выход промежуточного продукта остается постоянным, но значительно более низким, чем для непористых катализаторов.

На рис. 3 приведены вычисленные изменения концентраций промежуточного продукта (в долях от концентрации исходного вещества) вдоль слоя катализатора при протекании реакции в кинетической и во внутренней диффузионной областях. В области внутренней диффузии концентрация промежуточного продукта в два раза ниже, чем в кинетической. На рис. 4 приведены экспериментальные данные для реакции дегидратации этилового спирта на окиси алюминия; промежуточным продуктом при протекании этой реакции является диэтиловый эфир. При увеличении размера зерен процесс переходит во внутреннюю диффузионную область, и выход эфира при той же степени разложения спирта снижается.

Изменение избирательности действия катализатора в случае параллельных реакций зависит от различия их кинетических уравнений. Если обе реакции имеют одинаковый порядок, т. е. их скорости в равной мере меняются с изменением концентраций реагирующих веществ и продуктов, то процессы диффузионного переноса внутри зерна изменяют в равной степени скорости обеих реакций и, следовательно, не сказываются на избирательности катализатора. Исключением являются те случаи, когда возникает неравенство температур внутри зерна в результате теплового эффекта реакции и сравнительной медленности процессов переноса тепла. Если энергии активации обеих реакций различны, то неравенство температур вызовет различное изменение скорости параллельных реакций и изменит избирательность действия катализатора. Если же порядок параллельных реакций различен, то при равенстве температур внутри зерна избирательность будет существенно зависеть от скорости диффузионного переноса, т. е. от пористой структуры. Во всех случаях наложение диффузионного торможения увеличивает относительный выход той из параллельных реакций, скорость которой медленнее снижается с увеличе-

нием степени превращения. Для реакций, состоящих из ряда стадий, наложение диффузионного торможения, изменяя концентрацию промежуточных продуктов внутри зерна, может сильно изменить выход отдельных продуктов.

Приведенные данные показывают, что только изменением пористой структуры, без изменения качества поверхности катализатора, т. е. его удельной активности, можно существенно изменять как его общую каталитическую активность, отнесенную к единице объема, так и избирательность действия.

ВЫВОДЫ

Резюмируя сказанное, нужно особенно подчеркнуть следующие положения.

1. Изменение скорости химических реакций при гетерогенном катализе вызывается промежуточным поверхностным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Соответственно этому активность твердого катализатора в отношении данной реакции определяется в первую очередь его химическими свойствами.

2. Каталитическая активность присуща нормальной поверхности кристаллических твердых тел и не связана с особым состоянием или особыми структурными элементами их поверхности.

3. Удельная каталитическая активность (активность единицы поверхности) катализаторов постоянного состава приблизительно одинакова. Основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность, является химический состав и химическое строение катализатора.

4. Для катализаторов определенной удельной каталитической активности мощным фактором повышения активности единицы объема, характеризующей промышленную ценность катализатора, является увеличение работающей поверхности. Это может быть достигнуто путем увеличения внутренней поверхности и создания оптимальной пористой структуры катализатора, обеспечивающей высокую степень использования его внутренней поверхности. В случае одновременного протекания нескольких реакций изменение пористой структуры позволяет в определенных пределах регулировать и избирательность действия катализатора.

Из этих положений вытекает, что важнейшей задачей теории гетерогенного катализа является выяснение зависимости удельной каталитической активности от химического состава и химического строения катализатора и связи ее со свойствами поверхностных химических соединений. Обобщение указанных зависимостей на основе наиболее общих законов химии — периодического закона Д. И. Менделеева и теории строения А. М. Бутлерова — позволит создать теорию гетерогенного катализа, способную предвидеть каталитическое действие. Эта задача требует накопления громадного и очень точного экспериментального материала. Она не под силу отдельным лабораториям и требует объединенной работы исследователей в институтах Академии наук и министерств, в высших учебных заведениях и на заводах.

Построение теории гетерогенного катализа возможно на основе обобщения обширного экспериментального материала и поэтому является общим делом всех работающих в области катализа исследователей и работников промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Основы химии. 13-е изд.— М.— Л.: Госхимиздат, 1947.— Т. 1.— С. 523—524.
2. Зелинский Н. Д. Избранные труды.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1941.— Т. 2.
3. Кобозев Н. И.//Учен. зап. МГУ.— 1946.— Вып. 86.— С. 13—97.
4. Карпачева С. М., Розен А. М.//Докл. АН СССР.— 1949.— Т. 68, № 6.— С. 1057—1060; 1950.— Т. 75, № 1.— С. 55—58; № 2.— С. 239—242.
5. Рубинштейн А. М.//Успехи химии.— 1952.— Т. 21, № 11.— С. 1287—1338.
6. Palmer N. G.//Proc. Roy. Soc.— 1920.— V. A98.— P. 13—26.
7. Eckell J.//Ztschr. Elektrochem.— 1933.— Bd 39, N 7A.— S. 433—439.
8. Дзисько В. А., Вишневская А. А., Чесалова В. С.//Журн. физ. химии.— 1950.— Т. 24, № 12.— С. 1416—1419.
9. Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С. и др.//Журн. физ. химии.— 1952.— Т. 26, № 4.— С. 492—499.
10. Maxted E. B., Moon K. Z., Overgate E.//Disc. Faraday Soc.— 1950.— N 8.— P. 135—140.
11. Beeck O., Smith A. E., Wheeler A.//Proc. Roy. Soc.— 1940.— V. A177, N 1.— P. 62—90.
12. Beeck O., Ritchie A. W., Wheeler A.//J. Colloid Sci.— 1948.— V. 3.— P. 505—510.
13. Данков П. Д., Кочетков А. А.//Докл. АН СССР.— 1934.— Т. 2, № 6.— С. 359—364; Данков П. Д.//Докл. АН СССР.— 1936.— Т. 3, № 6.— С. 253—256; Рубинштейн А. М.//Изв. АН СССР: Отд-ние хим. наук.— 1938.— С. 815—840; 1940.— С. 135—151; 1943.— С. 427—434; Докл. АН СССР.— 1950.— Т. 74, № 1.— С. 77—79.
14. Чесалова В. С., Боресков Г. К.//Докл. АН СССР.— 1952.— Т. 85, № 2.— С. 377—379.
15. Агрономов А. Е.//Вестн. МГУ.— 1951.— № 2.— С. 11.
16. Siller C. W.//J. Amer. Chem. Soc.— 1943.— V. 65.— P. 431—434.
17. Schleede A., Richter M., Schmidt W.//Ztschr. anorg. alg. Chem.— 1935.— Bd 223.— S. 49—83.
18. Рабинович Е. Я., Снегирева Г. Д., Теснер П. А.//Докл. АН СССР.— 1953.— Т. 88, № 1.— С. 95—99.
19. Hofmann U., Noper W.//Naturwissenschaften.— 1944.— Bd 32.— S. 225—226.
20. Кейер Н. П., Рогинский С. З.//Докл. АН СССР.— 1947.— Т. 57, № 2.— С. 157—159; Изв. АН СССР: Отд-ние хим. наук.— 1947.— С. 571—583; Кейер Н. П.//Катализ: Тр. Всесоюз. совещ. по катализу, посв. памяти Л. В. Писаржевского.— Киев.— 1950.— С. 40—61.
21. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях.— М.— Л.: Изд-во АН СССР.— 1948.
22. Казанский Б. А., Розенгарт М. И.//Журн. общ. химии.— 1943.— Т. 13.— С. 304—308; Толчьева К. В., Панченков Г. М.//Вестн. МГУ.— 1948.— № 11.— С. 133—136; Докл. АН СССР.— 1950.— Т. 74, № 6.— С. 1109—1112.
23. Писаржевский Л. В.//Журн. Русского физ.-хим. о-ва. Ч. хим.— 1929.— № 9.— С. 1609—1634; Изв. АН СССР.— 1933.— С. 570.
24. Рогинский С. З.//Проблемы кинетики и катализа.— 1949.— Т. 6.— С. 9—53; Рогинский С. З., Волькенштейн Ф. Ф.//Катализ: Тр. Всесоюз. совещ. по катализу, посв. памяти Л. В. Писаржевского.— Киев.— 1950.— С. 9—38.
25. Волькенштейн Ф. Ф.//Журн. физ. химии.— 1947.— Т. 21.— С. 163—178; 1948.— Т. 22.— С. 311—330; 1949.— Т. 23.— С. 917—930; 1952.— Т. 26.— С. 1462—1471.
26. Schwab G. M.//Trans Faraday Soc.— 1946.— V. 42.— P. 689—697.
27. Dowden D. A.//J. Chem. Soc.— 1950.— P. 242—265.
28. Боресков Г. К., Слпнько М. Г.//Докл. АН СССР.— 1953.— Т. 92, № 1.— С. 109—110; № 2.— С. 353—355.
29. Боресков Г. К.//Хим. пром-сть.— 1947.— № 8.— С. 221—226; № 9.— С. 257—263.

2. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ

[Проблемы физической химии. Вып. 1: Труды НИФХИ
им. Л. Я. Карпова.— М., 1958.— С. 101—110]

Ведущая роль катализа в современной химической промышленности и широкое развитие работ по изысканию и усовершенствованию катализаторов для различных реакций придают чрезвычайную актуальность поискам обобщений, позволяющих хотя бы отчасти предвидеть каталитическое действие. Эти обобщения должны естественно вытекать из механизма действия катализаторов.

Катализ, как известно, связан с промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором, открывающим новый реакционный путь, обычно более сложный по числу стадий, но более легкий в отношении высоты энергетических барьеров на всех стадиях. При этом катализатор входит в состав активного комплекса всех или части стадий нового реакционного пути. К этому и сводится существо каталитического действия. В соответствии с этим достаточно строгим и общим является следующее определение катализатора.

Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции, участвуя в образовании активного комплекса данной реакции, и возвращающееся в исходное состояние после завершения химического превращения.

Это определение справедливо как для гомогенного, так и для гетерогенного катализа. При гетерогенном катализе активный комплекс может включать очень большое число атомов, образующих кристалл или сложную полимерную молекулу катализатора.

Скорость реакции по новому реакционному пути, характеризующая активность данного катализатора, очевидно, определяется энергией и энтропией образования активных комплексов стадий нового реакционного пути, и в первую очередь наиболее медленной, лимитирующей стадии. Принципиально, по-видимому, возможен расчет вероятности образования таких комплексов, а следовательно, и предвидение каталитического действия. Практически это, однако, пока невыполнимо, и для построения теории подбора катализаторов необходимы поиски упрощенных, частных решений.

Влияние природы катализатора на вероятность образования активного комплекса определенной элементарной стадии каталитического процесса можно приближенно свести к трем характеристикам:

- 1) энергия связи между реагирующим веществом и катализатором;
- 2) характер этой связи, в первую очередь ее полярность;
- 3) возможность образования нескольких связей на определенных расстояниях.

Последний фактор имеет существенное значение при химических превращениях сложных молекул, и его роль подробно изучена А. А. Баландиным в его работах по мультиплетной теории [1]. Для большинства каталитических процессов решающее значение имеют первые два фактора.

Взаимодействие реагирующих веществ с катализатором, как всякое химическое взаимодействие, связано с электронными переходами. Хотя

при гетерогенном катализе промежуточное взаимодействие локализовано на поверхности катализатора, энергия взаимодействия, характер и вероятность образования связи определяются электронной структурой всего твердого тела. Но с другой стороны, электронная структура твердых тел однозначно вытекает из свойств образующих его атомов. Представляет поэтому значительный интерес выяснение зависимостей, связывающих удельную каталитическую активность различных классов твердых соединений с положением образующих их элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Изучение каталитических свойств металлов представляет особый интерес вследствие их весьма высокой каталитической активности в отношении некоторых реакций, простоты химического состава металлических катализаторов и большого их практического значения. Около трети промышленных катализаторов содержит в качестве основного активного компонента различные металлы. Металлические катализаторы используются для реакций гидрирования (Pd, Pt, Ni, Cu), дегидрирования (Pt, Pd и др.), синтезов на основе окиси углерода и водорода (Co, Fe, Ni и др.), синтеза аммиака (Fe) и многих других реакций. В отношении ряда реакций металлы по своей каталитической активности значительно превосходят другие катализаторы. Так, например, реакции водородного изотопного обмена в присутствии платиновых, никелевых и некоторых других металлических катализаторов протекают с большой скоростью даже при температуре жидкого азота.

Необходимым условием самой постановки вопроса о возможности поисков зависимости каталитической активности металлов от их места в периодической системе элементов является доказательство положения, что именно химическая природа, а не наличие особых активных структур определяет каталитические свойства. В соответствии с этим работы нашей лаборатории развивались в такой последовательности: изучалось влияние процессов переноса вещества и тепла на скорость каталитических реакций и были выяснены условия, при которых это влияние может быть устранено; введена характеристика активности катализатора, отнесенная к единице поверхности (удельная каталитическая активность), и исследовано, в какой мере она однозначно определяется химическим составом катализатора. Было показано, что если исключить влияние процессов переноса вещества и тепла и обеспечить достижение стационарного (в условиях данной реакции) состава катализатора, то удельная каталитическая активность катализаторов одного состава оказывается приблизительно одинаковой, независимо от способа их приготовления и температурной обработки [2].

Многие исследователи отмечали повышенную каталитическую активность так называемых переходных металлов, в атомах которых с возрастанием порядкового номера последовательно увеличивается число d -электронов (в 4-м периоде от Sc до Cu). В кристаллах этих металлов s - и d -зоны объединены, и с увеличением порядкового номера происходит постепенное заполнение электронами объединенной s — d -зоны. При этом плотность электронных уровней возрастает, а число неспаренных d -электронов, как следует из магнитных измерений, проходит через максимум

Рис. 1. Удельная каталитическая активность металлов 4-го периода в отношении различных реакций.

1 — $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$; 2 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$; 4 — $\text{N}_2^{14} + \text{N}_2^{15} \rightleftharpoons 2\text{N}^{14}\text{N}^{15}$.

у железа и его аналогов и быстро уменьшается до нуля при переходе ко второй подгруппе I группы.

Неоднократно высказывалось мнение об особом значении d -электронов металлов для каталитических свойств и поверхностного взаимодействия. Представляло интерес проверить эти представления путем исследования удельной каталитической активности металлов с различным числом d -электронов. Объектом исследования явились металлы 4-го периода, а также VIII группы и второй подгруппы I группы системы Менделеева.

Была исследована каталитическая активность этих металлов в отношении четырех реакций:

- 1) изотопного обмена в молекулярном водороде [3];
- 2) взаимодействия водорода и кислорода [4];
- 3) синтеза аммиака из водорода и азота [5];
- 4) изотопного обмена в молекулярном азоте [6].

Методика исследования приведена в оригинальных работах. Основные результаты представлены на рис. 1.

Для реакций изотопного обмена в молекулярном водороде и взаимодействия водорода с кислородом обнаружена сходная зависимость удельной каталитической активности от электронной структуры металла. Довольно резкий максимум удельной каталитической активности лежит у последних металлов VIII группы, т. е. соответствует почти полному заполнению d -зоны. Завершение заполнения d -зоны при переходе от никеля к меди и от платины к золоту приводит к резкому снижению каталитической активности. Эта зависимость обусловлена влиянием электронной структуры металла на характер и энергию поверхностного взаимодействия с водородом. Адсорбция водорода на металлах с незаполненной d -зоной протекает с большой скоростью и, даже при низких давлениях, приводит к покрытию значительной части поверхности. При адсорбционно-десорбционном механизме обмена максимальная скорость реакции достигается при заполнении поверхности катализатора хемосорбированным водородом приблизительно наполовину. Поэтому падение энергии связи водорода с поверхностью металла при уменьшении числа неспаренных электронов в d -зоне в ряду железо — кобальт — никель приводит к увеличению удельной каталитической активности. При переходе к следующему металлу — меди, с заполненной d -зоной, энергия связи водорода с поверхностью металла и скорость хемосорбции резко уменьшаются. Медь хемосорбирует водород с заметной скоростью лишь при высоких температурах (выше 400°C). В соответствии с этим очень мала и удель-

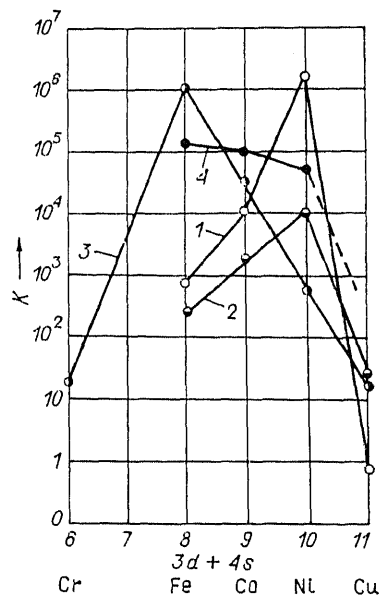


Таблица 1

Удельные каталитические активности германия и никеля в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде

Характеристика реакции	Германий	Никель
Скорость обмена, моль/(см ² ·с 10 ¹⁰)		
при 25°C	2·6 ⁻⁶	6
при 300°C	1,5	3500
Энергия активации, ккал/моль	17	8

ная каталитическая активность меди в отношении реакции обмена атомов водорода.

Малой каталитической активностью в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде обладают и другие элементы с заполненной *d*-зоной. Как видно из данных табл. 1, удельная каталитическая активность германия на несколько порядков ниже активности никеля, а энергия активации приблизительно в два раза выше. Данные для германия [7] соответствуют образцу *n*-типа с удельным сопротивлением 6 Ом·см. Интересно отметить, что различие скоростей обмена на германии и никеле обусловлено различием энергий активации, предэкспоненциальные же множители существенно не отличаются. Это указывает, что реакция обмена протекает на значительной части поверхности германия и в хемосорбции водорода принимают участие электроны не донорных примесей, а, по-видимому, поверхностных атомов германия.

Удельная каталитическая активность металлов в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом изменяется в пределах 4-го периода так же, как и для реакции изотопного обмена в молекулярном водороде.

Отсюда можно заключить, что и для этой реакции определяющим фактором является энергия связи водорода с поверхностью металла.

Для реакции синтеза аммиака из азота и водорода, при которой лимитирующим этапом является хемосорбция азота, максимум каталитической активности смещен в сторону меньшего числа *d*-электронов и лежит у железа. По-видимому, энергия связи азота с поверхностью железа наиболее близка к оптимальному значению для процесса синтеза аммиака; на хrome она слишком велика, в результате чего очень медленно протекают последующие этапы гидрирования хемосорбированного азота, а на никеле слишком мала, и сорбция происходит очень медленно. Это предположение согласуется с данными о кинетике синтеза аммиака на различных металлах.

На рис. 1 приведены также удельные каталитические активности различных металлов в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном азоте (кривая 4). Они снижаются в ряду железо — кобальт — никель, но гораздо менее резко, чем активности в отношении реакции синтеза аммиака. Каталитическая активность меди оказалась настолько малой, что ее не удалось измерить.

Если предположить, что реакция изотопного обмена в молекулярном азоте протекает по адсорбционно-десорбционному механизму, то скорость обмена позволяет определять скорости адсорбции и десорбции в условиях, близких к адсорбционному равновесию. Это открывает возможность выяснения природы лимитирующей стадии реакции синтеза аммиака.

Если лимитирующей стадией является хемосорбция азота в соответствии с механизмом Темкина — Пыжева [8], то скорость изотопного обмена в молекулярном азоте должна быть равна или меньше скорости синтеза аммиака. Меньше она может быть в случае малой подвижности хемосорбированных атомов азота по поверхности металла или если гидрирование азота, адсорбированного на металле, происходит при неполном разрыве связи между атомами.

Недавно Хориути и сотрудники [9] на основании определения молекулярности реакции синтеза аммиака, т. е. числа молекул, образующихся при превращении одного активного комплекса, пришли к выводу, что лимитирующим этапом этой реакции является не хемосорбция азота, а последующее гидрирование хемосорбированного азота. При справедливости этого предположения скорость адсорбции азота, а следовательно, и скорость изотопного обмена в молекулярном азоте должна быть значительно больше скорости синтеза аммиака. Сопоставление скоростей должно, конечно, проводиться при равных степенях заполнения поверхности катализатора адсорбированным азотом. Соответствующая обработка экспериментальных данных, проведенная А. И. Горбуновым, показала, что на железе, как чистом, так и промотированном окисями калия и алюминия, скорость изотопного обмена в молекулярном азоте приблизительно в 10 раз ниже скорости синтеза аммиака, что свидетельствует о справедливости механизма Темкина — Пыжева.

Пониженная по сравнению со скоростью синтеза скорость обмена указывает на ограниченную подвижность адсорбированных атомов азота. В случае кобальта скорость обмена близка к скорости синтеза, для никеля же скорость обмена почти в 100 раз превышает скорость синтеза. Это можно было бы объяснить, в соответствии со схемой японских ученых, малой скоростью стадии гидрирования адсорбированного азота, но надо признать маловероятным предположение, что скорость гидрирования адсорбированного азота на никеле меньше, чем на железе. Возможно, что на никеле реакция изотопного обмена молекулярного азота протекает не по адсорбционно-десорбционному, а по цепному механизму и его скорость может быть значительно больше скорости адсорбции.

Совокупность данных по каталитической активности металлов в отношении различных реакций позволяет заключить, что удельная каталитическая активность переходных металлов резко изменяется в зависимости от степени заполнения d -зоны, причем максимуму каталитической активности для разных реакций соответствует различная степень заполнения электронами d -зоны. Основной причиной этого различия является специфичность строения и свойств активных комплексов различных реакций. Существенное влияние, кроме того, может оказывать воздействие реакционной смеси на катализатор, проявляющееся в растворении отдельных компонентов, что приводит к изменению состава, а следовательно, и свойств металлических катализаторов [10]. Поскольку электронные структуры даже соседних в периодической системе металлов значительно отличаются друг от друга, представляет интерес применение в качестве катализаторов сплавов металлов. В этом случае возможность непрерывного изменения степени заполнения d -зоны позволяет создать оптимальную для ускорения данной реакции электронную структуру катализатора.

ОКИСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Окислы, наряду с металлами, являются широко распространенным активным компонентом промышленных катализаторов. Поскольку кислород является обязательной составной частью всех окислов, их свойства, в том числе и каталитические, можно рассматривать как функцию элемента, связанного с кислородом. Поэтому представляет интерес выяснение зависимости каталитической активности окислов от положения образующего их металла в периодической системе элементов. По сравнению с катализаторами-элементами задача усложняется возможностью вариации стехиометрического состава окислов. Ряд металлов образует набор окислов различного состава и строения. Кроме того, содержание кислорода в каждом из этих окислов может изменяться в определенных, часто значительных, пределах, без фазового превращения. Состав окисных катализаторов может, наконец, изменяться и под действием реакционной смеси. Каждой температуре и составу реакционной смеси отвечает определенный стационарный состав окисного катализатора, зависящий от соотношения скоростей воздействия на катализатор отдельных участников реакций [10]. Только при достаточно большой скорости этих воздействий и быстром достижении катализатором стационарного состава можно однозначно определить удельную каталитическую активность окисла в отношении определенной реакции. Если же скорость воздействия участников реакции на катализатор невелика, то действительный состав катализатора, а следовательно, и его удельная каталитическая активность будут зависеть от условий предшествующей обработки и могут изменяться в определенных пределах. Это обстоятельство необходимо учитывать при сопоставлении удельных каталитических активностей окислов различных металлов.

В нашей лаборатории [10] исследовалась активность окислов ряда металлов 4-го периода в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом. Исследование проводилось при атмосферном давлении в стационарно-циркуляционной установке, позволяющей непосредственно измерять скорость реакции при постоянном составе реакционной смеси без искажающего влияния процессов переноса вещества и тепла [11]. Все окислы предварительно обрабатывались кислородом при 400°C и катали-

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность различных окислов в отношении реакции окисления водорода

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Скорость реакции, моль Н ₂ /(ч·см ²)		Порядок реакции (по водороду)	Энергия активации, ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель
		при 300°C	при 150°C			
TiO ₂	66,8	4,0·10 ⁻¹³	6,3·10 ⁻¹⁶	0,8	21	1,5·10 ¹
V ₂ O ₅	2,3	4,2·10 ⁻¹¹	1,8·10 ⁻¹³	0,8	18	1,1·10 ²
Cr ₂ O ₃	2,9	8,9·10 ⁻¹¹	4,0·10 ⁻¹³	1	18	6,0·10 ³
MnO ₂	130	3,9·10 ⁻⁸	7,4·10 ⁻¹⁰	1	14	8,0·10 ⁴
Fe ₂ O ₃	27,2	1,7·10 ⁻⁹	1,4·10 ⁻¹¹	0,6	15	1,3·10 ¹
Co ₃ O ₄	7,7	2,0·10 ⁻⁷	6,5·10 ⁻⁹	1	11	3,0·10 ⁴
NiO	7,1	2,7·10 ⁻⁹	2,6·10 ⁻¹⁰	1	8	3,0·10 ¹
CuO	17,7	8,0·10 ⁻⁸	1,6·10 ⁻⁹	1	13	6,8·10 ⁴
ZnO	4,5	2,0·10 ⁻¹⁰	1,3·10 ⁻¹³	0,7	24	2,1·10 ⁴

Рис. 2. Удельная каталитическая активность окислов металлов 4-го периода в отношении реакции окисления водорода.

тическая активность измерялась при большом избытке кислорода; содержание водорода в реакционной смеси не превышало 1%. Результаты измерений приведены на рис. 2 и в табл. 2. Каталитическая активность двуокиси марганца приведена по данным Б. П. Брунса [12].

Стационарный состав для большинства окислов в процессе испытания не достигался. Так, для закиси никеля только при температурах выше 200°C наблюдалось воздействие водорода на окисел, приводящее к уменьшению содержания избыточного кислорода; каталитическая активность при этом снижалась.

Приведенные характеристики каталитической активности отвечают, таким образом, составу окислов, достигнутому после предварительной обработки.

Каталитическая активность окислов элементов начала 4-го периода очень мала и быстро возрастает при переходе от титана к марганцу. Удельная каталитическая активность двуокиси марганца в 10^6 раз выше активности двуокиси титана. При переходе к окиси железа удельная каталитическая активность снижается почти в 1000 раз и вновь повышается у закиси-окиси кобальта. Активность NiO значительно ниже, чем активности Co_3O_4 . Переход к окиси меди вновь приводит к повышению активности.

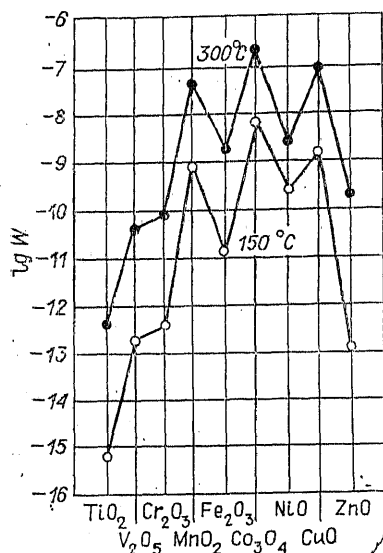
Удельная каталитическая активность окиси цинка почти в 1000 раз ниже активности окиси меди.

Таким образом, после обработки кислородом при 400°C наиболее активны в отношении реакции окисления водорода окислы металлов, у которых заполнение 4s- и 3d-электронных оболочек превышает половину возможного числа электронов, но не завершено.

Максимумом каталитической активности обладают окислы с переменным зарядом катионов металла (двуокись марганца, закись-окись кобальта, окись меди). На этих окислах реакция окисления водорода характеризуется наименьшей величиной энергии активации.

Представляют интерес попытки установления связи удельной каталитической активности окислов с другими их свойствами. В этом отношении в последнее время выявились два подхода. Первый, пользующийся наибольшим распространением, связывает каталитическое действие окислов с их электронной структурой, характеризуемой электропроводностью, ее температурной зависимостью, уровнем химического потенциала электронов, знаком и концентрацией носителей тока [13]. Второй подход [14] заключается в попытке установить связь между каталитической активностью окисла и электронной структурой входящих в его состав катионов, в частности с числом неспаренных d-электронов в их электронной оболочке.

По нашему мнению, нет смысла противопоставлять эти точки зрения. Поверхностное взаимодействие реагирующих веществ с твердым ка-



тализатором, а следовательно, и его каталитическая активность определяются электронной структурой всего кристалла окисла, а не отдельных ионов, входящих в состав этого кристалла. Но с другой стороны, электронная структура окисла однозначно определяется электронным строением образующих его компонентов.

Окислительно-восстановительные каталитические реакции складываются из ряда промежуточных поверхностных взаимодействий, при которых обычно имеют место электронные переходы между реагирующими веществами и катализатором. С электронными переходами связано и образование активных комплексов, через которые протекают промежуточные стадии каталитической реакции. Энергия активного комплекса должна поэтому зависеть от электронной структуры катализатора.

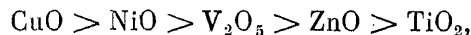
Эта зависимость определяется работой выхода электрона и энергией взаимодействия катализатора с остальными компонентами активного комплекса. Последняя величина может изменяться для различных участков поверхности, и предвидеть ее зависимость от свойств катализатора чрезвычайно трудно. Возможность предвидения каталитического действия ограничивается поэтому влиянием работы выхода. Если образование активного комплекса лимитирующей стадией реакции связано с переходом электрона от катализатора к реагирующим веществам, то энергия активации будет возрастать с увеличением работы выхода. Если же при образовании активного комплекса электрон переходит от реагирующих веществ к катализатору, то зависимость будет обратной — с увеличением работы выхода энергия активации реакции будет снижаться.

Помимо энергии образования, концентрация активных комплексов, а следовательно, и скорость реакции должны зависеть от концентрации локальных уровней энергии твердого катализатора, определяющих положение уровня химического потенциала электронов.

Рассматривая в свете этих положений приведенные выше экспериментальные данные, приходим к выводу, что наибольшей активностью в отношении реакции окисления водорода в избытке кислорода обладают окислы, представляющие собой дырочные полупроводники (MnO_2 , Co_3O_4 , CuO).

Как известно, в окислах — дырочных полупроводниках уровень химического потенциала расположен обычно ниже, чем в полупроводниках электронного типа. Этому должна отвечать большая величина работы выхода электрона. Интересно поэтому сравнить характер изменения работы выхода электрона и удельной каталитической активности исследованных окислов.

По имеющимся в литературе данным о работе выхода электронов в атмосфере кислорода окислы располагаются в порядке уменьшения работы выхода в последовательности:



очень близкой к последовательности изменения удельной каталитической активности. Возрастание удельной каталитической активности с увеличением работы выхода указывает, что лимитирующая стадия процесса окисления водорода в данных условиях связана с переходом электрона от реагирующих веществ к катализатору. Такой стадией могут быть адсорбция водорода с образованием положительного иона или более сложный процесс взаимодействия компонентов реакции, связанный с отдачей электрона.

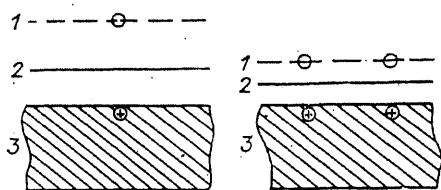


Рис. 3. Изменение уровня химического потенциала с увеличением концентрации примеси при неизменном положении верхней границы валентной зоны.

1 — примесные уровни; 2 — уровень химического потенциала электронов; 3 — валентная зона.

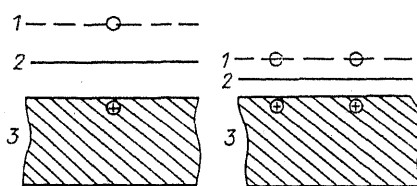


Рис. 4. Изменение уровня химического потенциала с увеличением концентрации примеси при смещении верхней границы валентной зоны.

Усл. обозн. см. рис. 3.

Соотношение удельных каталитических активностей различных окислов существенно зависит, таким образом, от природы лимитирующей стадии каталитической реакции. Оно зависит и от условий предварительной обработки катализатора, изменяющих содержание в окислах кислорода, а следовательно, и уровень химического потенциала.

Ценным методом регулирования активности окисных катализаторов является введение промотирующих добавок. В последнее время в ряде экспериментальных исследований была отмечена связь между изменением электропроводности и каталитической активности при промотировании окисных катализаторов. Гауффе [16] была сделана попытка качественно объяснить наблюдаемые зависимости, исходя из предположения, что смещение уровня химического потенциала соответствует изменению энергии активации электропроводности. Накопление экспериментального материала показало, однако, что такой подход в ряде случаев приводит к противоречиям. Так, например, экспериментально установлено, что с увеличением количества Li_2O , добавляемого к NiO , возрастает электропроводность и одновременно снижается энергия активации электропроводности. Принято считать, в соответствии со схемой рис. 3, что уровень химического потенциала при этом снижается.

Н. П. Кейер, С. З. Рогинский и И. С. Сазонова [17] нашли, что при окислении CO на закиси никеля лимитирующей стадией является хемосорбция CO с отдачей электрона и образованием на поверхности CO^+ . Это позволило ожидать, что добавка Li_2O , снижающая уровень химического потенциала электронов, должна ускорять адсорбцию CO , а следовательно, и скорость каталитического окисления. В действительности, однако, оказалось, что каталитическая активность NiO в отношении окисления окиси углерода резко снижается при добавлении Li_2O . Показано, что при этом снижается и скорость адсорбции окиси углерода [18].

Это противоречие можно объяснить, предположив, что добавка окиси лития смещает верхнюю границу валентной зоны, в результате чего уровень химического потенциала электрона, несмотря на уменьшение энергии активации электропроводности, повышается (рис. 4).

Возможно также, что уменьшение скорости хемосорбции окиси углерода связано с изменением энергии взаимодействия катализатора с остальными компонентами активного комплекса этого процесса в результате введения Li_2O в состав катализатора.

Отсюда ясна необходимость непосредственного измерения работы выхода электрона для определения уровня химического потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландин А. А. // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — С. 461—483.
2. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М.: Госхимиздат, 1955. — С. 5—28.
3. Авдеев М. А., Боресков Г. К., Слинько М. Г. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 9. Изотопы в катализе. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — С. 61—75.
4. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Филиппова А. Г., Гурьянова Р. Н. // Докл. АН СССР. — 1954. — Т. 94, № 4. — С. 713—715.
5. Щеглов О. Ф., Боресков Г. К., Слинько М. Г. // Докл. АН СССР. — 1955. — Т. 105, № 1. — С. 123—125.
6. Боресков Г. К., Горбунов А. И. // Научно-техническая конференция 1958 г. Московского хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева: Тез. докл. — М., 1958. — С. 17—18.
7. Боресков Г. К., Кучаев В. Л. // Докл. АН СССР. — 1958. — Т. 119, № 2. — С. 302—304.
8. Темкин М. И., Пыжьев В. М. // Журн. физ. химии. — 1939. — Т. 13. — С. 851—867.
9. Enomoto S., Horiuti J., Kobayashi H. // J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. — 1955. — V. 3, N 3. — P. 185—203.
10. Боресков Г. К., Поповский В. В. // Научно-техническая конференция 1958 г. Московского хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева: Тез. докл. — М., 1958. — С. 18—19.
11. Боресков Г. К., Слинько М. Г. // Хим. пром-сть. — 1955. — № 1. — С. 19—26.
12. Брунс Б. П. // Дис. ... докт. хим. наук. — М.: Науч.-исслед. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1955.
13. Волькенштейн Ф. Ф. // Проблемы кинетики и катализа. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — Т. 8. — С. 68—69.
14. Рогинский С. З. // Хим. наука и пром-сть. — 1957. — Т. 2, № 2. — С. 138—159.
15. Dowden D. A., Mackenzie N., Trappnell B. // Proc. Roy. Soc. — 1956. — V. A237, N 1209. — P. 245—254.
16. Hauffe K. // Angew. Chem. — 1956. — Bd 68. — P. 776—784; Hauffe K., Schlosser E. G. Z. Elektrochem. — 1957. — Bd 61, N 4. — P. 506—521.
17. Кейер Н. П., Рогинский С. З., Сазонова И. С. // Докл. АН СССР. — 1956. — Т. 106, № 5. — С. 859—861.
18. Кейер Н. П., Кучева Л. Н. // Докл. АН СССР. — 1957. — Т. 117, № 2. — С. 259—262.

3. КАТАЛИЗ НА МЕТАЛЛАХ

[Проблемы кинетики и катализа. — Т. 10:
Физикохимия катализа. — М., 1960. — С. 128—140]

Изучение каталитических свойств металлов представляет особый интерес вследствие их весьма высокой каталитической активности в отношении некоторых реакций, элементарности металлов и большого практического значения металлических катализаторов.

Металлические катализаторы используются для осуществления ряда окислительно-восстановительных реакций: гидрирования (Pd, Pt, Ni, Cu), дегидрирования (Pt, Pd и др.), окисления (Pt, Ag), изотопного обмена водорода (Ni, Pt), синтезов на основе окиси углерода и водорода (Co, Fe, Ni и др.), синтеза аммиака (Fe), каталитической очистки (Ni, Pt, Pd, Fe) и многих других реакций.

В отношении ряда реакций металлы по своей каталитической активности значительно превосходят другие катализаторы. Так, например, реакции водородного изотопного обмена в присутствии платиновых, никелевых и некоторых других металлических катализаторов протекают с большой скоростью при температуре жидкого азота.

Под термином «металлические катализаторы» в дальнейшем будут подразумеваться твердые катализаторы, каталитически активный компонент которых находится в металлическом состоянии. Это состояние характеризуется высокой концентрацией свободных электронов, являющихся носителями электрического тока, и независимостью их числа от температуры, что обусловлено особым характером связи между атомами в твердом металле, проявляющимся в обобществлении части электронов. В терминах зонной теории твердого тела металлическое состояние соответствует неполному заполнению электронами энергетической зоны.

Металлическое состояние свойственно твердым элементам, являющимся металлами по своим химическим свойствам. В наиболее общей форме это выражается в преимущественной отдаче электронов при химическом взаимодействии.

Физические и химические свойства, лежащие в основе этих определений, обусловлены электронной структурой атомов металлов.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

Само металлическое состояние не является решающим фактором для проявления каталитической активности. Это вытекает из наличия активных катализаторов неметаллической природы и весьма значительного различия удельных каталитических активностей отдельных групп металлов. Существенной для каталитических свойств является особая электронная структура, свойственная некоторым металлам.

Совокупность экспериментальных данных показывает, что наиболее широко, как по числу катализируемых реакций, так и по величине активности, каталитические свойства проявляются у металлов длинных периодов системы Менделеева, главным образом в пределах VI—VIII и IB групп. Отсюда отнюдь не следует, что остальные группы металлов не обладают каталитической активностью.

Промежуточное химическое взаимодействие при катализе может проявляться столь разнообразно, что трудно предполагать наличие лишь одной, наиболее выгодной во всех случаях, электронной структуры катализатора. Действительно, Вольц [1] указывает на значительную активность металлических натрия и лития, нанесенных на пористые носители, в отношении изотопного обмена в молекулярном водороде и гидрогенизации этилена. Еще раньше Уэллер и Райт [2] обнаружили каталитическую активность кальция и бария в отношении изотопного обмена водорода, гидрирования и изомеризации олефинов, дегидрирования. Не исключено, впрочем, что в этих случаях каталитическая активность свойственна не фазе металла, а гидридам.

Хотя число подобных примеров достаточно велико, тем не менее можно утверждать, что наиболее ярко каталитическая активность проявляется у металлов перечисленных выше групп в длинных периодах системы Менделеева. Весьма интересно поэтому выявить особенности электронной структуры, отвечающей этой высокой каталитической активности.

Как известно, в длинных периодах в атомах металла постепенно заполняется *d*-оболочка. В кристаллическом состоянии в металлической связи в начале периода принимают участие как *s*-, так и *d*-электроны, что проявляется в увеличении прочности связи с ростом порядкового номера.

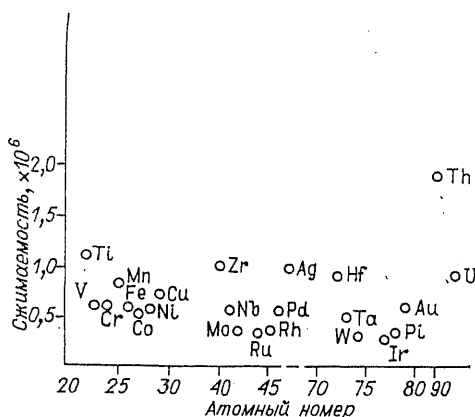


Рис. 1. Сжимаемость металлов длинных периодов.

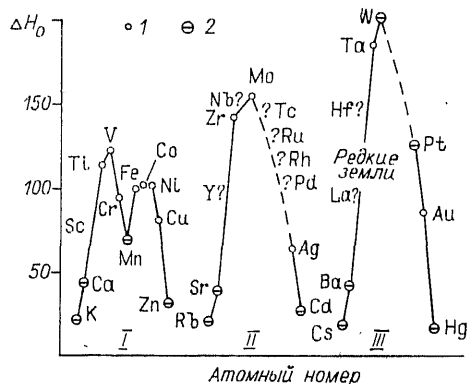


Рис. 2. Теплоты сублимации металлов. 1 — по Джонстону и др. (1952—1953 гг.); 2 — по Келли (1935 г.).

Однако при большом числе электронов часть d -электронов, как показывают магнитные измерения, остается на атомных орбитах и не участвует в связи. Это проявляется в переходе через экстремальное значение в пределах длинных периодов таких свойств металлов, как сжимаемость (рис. 1), теплота сублимации (рис. 2), температура плавления и т. п. [3].

Полинг [4] полагает, что число электронов металла, участвующих в связи, возрастает в первом длинном периоде, достигая приблизительно 6 у хрома, после чего остается постоянным до никеля и только начиная с меди уменьшается. В противоположность этому Юм-Розери, Ирвинг и Вильямс [5] полагают, что сразу же после достижения максимального числа связывающих электронов в VI группе начинается уменьшение их числа у последующих металлов, более быстрое в первом длинном периоде и более медленное в последующих.

Число электронов, принимающих участие в связи между атомами в твердом металле, находится в соответствии с преобладающей валентностью металлов при химическом взаимодействии. Так, например, максимальное число электронов, участвующих в химической связи у металлов 6-го периода, вначале возрастает, достигает максимума у хрома и марганца, падает при переходе к железу и постепенно снижается при окончании заполнения d -зоны. Снижение максимальной валентности в первом длинном периоде происходит быстрее, чем в последующих. Так, у металлов начала 4-го периода проявляется способность к образованию с водородом гидридной связи, при приближении же к завершению заполнения d -зоны взаимодействие с водородом приводит к образованию положительного иона водорода.

Своеобразие химических свойств металлов рассматриваемых групп проявляется в большом числе валентных состояний, что связано с большим числом электронов, которые могут принимать участие в химической связи, и легкостью перехода между валентными состояниями. В твердом состоянии этому отвечает высокая плотность электронных уровней.

Сопоставление электронной структуры металлов с их каталитической активностью показывает, что каталитическая активность возрастает в начале периода с ростом числа электронов и наиболее резко выражена у металлов с суммарным числом s - и d -электронов (число электронов сверх

оболочки предшествующего инертного газа), превышающим число электронов, участвующих в металлической связи. Сочетание прочности связи, обеспечивающей устойчивость фазы металла, с наличием несвязанных электронов на атомных орбитах открывает, по-видимому, широкие возможности поверхностного взаимодействия, существенного для протекания каталитических процессов.

Большую ценность представляла бы возможность однозначной количественной характеристики электронного состояния переходных металлов. В работах ученых западных стран широко используется для этой цели введенный Полингом так называемый процент *d*-характера металлической связи, определяемый долей *d*-электронов, принимающих участие в этой связи. Он выводится в результате подбора удельных весов отдельных электронных состояний, удовлетворяющих экспериментально найденным параметрам решетки и величинам, характеризующим магнитные свойства. Следует, однако, отметить, что предположения, лежащие в основе вычисления процента *d*-характера металлической связи, в значительной степени произвольны. При современном состоянии теории правильное использовать для характеристики электронной структуры металлических катализаторов величины, доступные прямому экспериментальному определению, как, например, число неспаренных электронов, плотность электронных уровней, работа выхода и т. п.

ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Катализ связан с промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором, открывающим новый реакционный путь, обычно более сложный по числу стадий, но более легкий в отношении высоты энергетических барьеров на всех стадиях. При этом катализатор входит в состав активного комплекса всех или части стадий нового реакционного пути.

При катализе на металлах активный комплекс может включать всю совокупность атомов, образующих кристалл катализатора. Скорость реакции по новому реакционному пути, характеризующая активность данного катализатора, очевидно, определяется энергией и энтропией образования активных комплексов стадий нового реакционного пути, и в первую очередь наиболее медленной, лимитирующей стадии. Принципиально, по-видимому, возможен расчет вероятности образования таких комплексов, а следовательно, и предвидение каталитического действия.

Однако при современном состоянии теории мы еще очень далеки от реализации этой возможности даже для простейших каталитических реакций.

Влияние природы катализатора на вероятность образования активного комплекса определенной элементарной стадии каталитического процесса в основном сводится к энергии связи между реагирующими веществами и катализатором, характеру этой связи, в первую очередь ее полярности, и возможности образования нескольких связей на определенных расстояниях.

Последний фактор имеет существенное значение при химических превращениях сложных молекул, и его роль подробно и успешно изучена

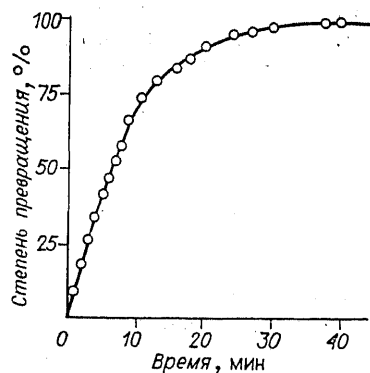


Рис. 3. Гомомолекулярный изотопный обмен между тритием и дейтерием на платине при 78 К.

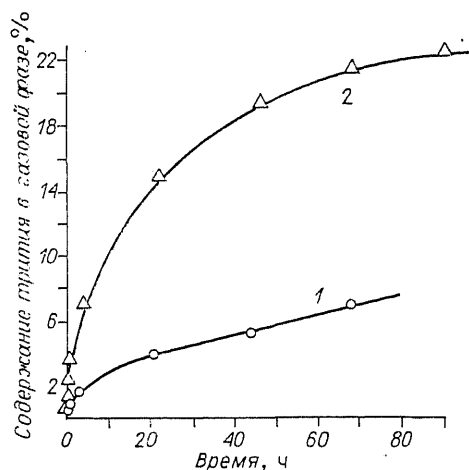


Рис. 4. Изотопный обмен между адсорбированным тритием и газообразным тритием на платине.

1 — при температуре 78 К; 2 — при температуре 90 К.

А. А. Баландиным [6]. Для большинства каталитических процессов решающее значение имеют первые два фактора.

Имеются многочисленные данные, указывающие на многообразие способов связи хемосорбируемых газов с металлами [7]. Это в значительной степени усложняет соотношения между каталитическими и хемосорбционными свойствами. Протеканию катализируемой реакции с большой скоростью по новому реакционному пути через промежуточное взаимодействие с катализатором благоприятствуют вполне определенные и не слишком высокие энергии связи. В отдельных случаях, особенно для каталитических процессов, протекающих при низких температурах, имеет значение хемосорбция только с очень малой энергией связи. Иллюстрацией этого могут служить данные, полученные в нашей лаборатории А. А. Василевичем для реакции изотопного обмена в молекулярном водороде на платине.

На платиновой пленке, полученной конденсацией в вакууме, измерялась как скорость изотопного обмена между H_2 и D_2 , так и скорость обмена между адсорбированным и газообразным водородом. В последнем случае для увеличения точности измерений обмен осуществлялся между тритием, адсорбированным на поверхности платины, и газообразным тритием и скорость обмена определялась по увеличению активности газа. Измерения проводились при давлении 0,01 мм рт. ст. и температуре 78 и 90 К (рис. 3, 4). Оказалось, что гомомолекулярный обмен между тритием и дейтерием при 78 К протекает в 4000 раз быстрее, чем обмен между адсорбированным тритием и газообразным тритием. Энергия активации гомомолекулярного обмена в интервале температур 78—90 К составляет 500 кал/моль, а обмена между сорбированным и газообразным водородом — более 2000 кал/моль. При повышении температуры скорости этих процессов сближаются.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основное количество хемосорбированного водорода не принимает участия в гомомолекулярном обмене. Изотопный обмен между молекулами водорода проте-

кает, очевидно, через менее прочно связанный водород, количество которого лежит на границе точности сорбционных измерений.

Возможно, что это — менее прочно связанный с поверхностью атомарный водород или молекулярные комплексы.

Экспериментальному исследованию взаимодействия газов с металлами посвящено очень много работ. Число их продолжает быстро возрастать одновременно с совершенствованием техники эксперимента. Тем не менее накапливаемые данные плохо поддаются обобщению. Это связано как со сложностью процессов сорбции на металлах, так и с очень сильным влиянием загрязнений на сорбционные свойства металлов.

К небольшому числу более или менее твердо установленных зависимостей относится высокая скорость сорбции, даже при низких температурах, с большим заполнением поверхности таких газов, как водород, кислород, окись углерода, олефины и др., на металлах VI — VIII групп длинных периодов.

Значительно ниже скорость сорбции насыщенных углеводородов. Начальные теплоты сорбции на различных металлах снижаются вдоль длинных периодов между V и VIII группой. Так, по данным Хэйурда [8], теплоты сорбции водорода и кислорода снижаются в 4-м периоде в следующей последовательности:



Попытки связать изменение теплот сорбции с процентом *d*-характера металлической связи не привели к положительному результату. Это послужило поводом для постановки Трэпнеллом [9] вопроса о том, соответствуют ли электронные свойства поверхности металла электронной структуре объема кристалла или они ближе отвечают электронной структуре свободных атомов. Исследование этого вопроса представляет значительный интерес, но в настоящее время нет серьезных доводов в пользу второго варианта. Сомнения Трэпнелла правильнее отнести к возможности характеристики объемных электронных свойств металла при помощи процента *d*-характера металлической связи, чем к отсутствию влияния объемных свойств.

Многообразие сорбционных процессов, протекающих на поверхности металлов, делает весьма интересной оценку энергий связи реагирующих веществ с металлическими катализаторами при помощи кинетического метода, приведенную С. Л. Киперманом и А. А. Баландиным [10]. Ценность этих данных заключается в том, что они относятся к взаимодействию, непосредственно связанному с каталитическим актом. При вычислении энергий связи из кинетических данных делаются определенные допущения о механизме реакции. По существу, это та энергия связи, которая имела бы место при протекании каталитической реакции по предполагаемому механизму с наблюдаемой энергией активации. Интересно отметить, что они значительно меньше значений, найденных из хемосорбционных данных.

Энергия связи, ккал/моль

Связь	По С. Л. Киперману и А. А. Баландину	По хемосорб- ционным данным
H	50,1	67
O	57,5	88

Вызывает сомнение возможность распространения полученных таким путем данных на широкий круг соединений. Малая зависимость энергии связи от природы катализатора скорее связана с ограниченностью возможностей метода, чем с действительным положением дела.

Измерение количества сорбируемого вещества, теплот сорбции и скорости сорбционных процессов очень важно, но недостаточно для выяснения механизма поверхностного взаимодействия и его роли в гетерогенном катализе. Ценные возможности дальнейшего продвижения в этом направлении открывают физические методы исследования состояния адсорбированных частиц. К их числу относятся оптические методы исследования, рассмотренные в докладе А. Н. Теренина [11], метод электронного проектора [12, 13], исследование изменений электропроводности [14] и магнитных свойств [15] металлов при адсорбции и катализе, измерение работы выхода, снятие кривых заряжения [15—19].

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Существенный интерес представляет выяснение зависимости удельной каталитической активности металлов в отношении различных реакций от их электронной структуры, определяемой положением металла в периодической системе Менделеева.

В нашей лаборатории была исследована каталитическая активность ряда металлов 4-го периода и групп VIII и IB других периодов в отношении реакций изотопного обмена в молекулярном водороде [20], взаимодействия водорода и кислорода [21], синтеза и разложения аммиака [22] и изотопного обмена в молекулярном азоте [23].

Было показано, что если исключить влияние процессов переноса вещества и тепла и обеспечить достижение стационарного, в условиях протекания данной реакции, состава катализатора, то удельная каталитическая активность катализаторов одного состава оказывается приблизительно одинаковой, независимо от способа приготовления и температурной обработки [24].

Основные результаты определения удельной каталитической активности представлены на рис. 5.

Для реакций изотопного обмена в молекулярном водороде и взаимодействия водорода с кислородом обнаружена сходная зависимость удельной каталитической активности от электронной структуры металла. Довольно резкий максимум удельной каталитической активности лежит у последних металлов VIII группы, т. е. соответствует почти полному заполнению *d*-зоны. Завершение заполнения *d*-зоны при переходе от никеля к меди и от платины к золоту приводит к резкому снижению каталитической активности. Эта зависимость обусловлена влиянием электронной структуры металла на характер и энергию поверхностного взаимодействия с водородом. На металлах с незаполненной *d*-зоной адсорбция водорода протекает с большой скоростью и, даже при низких давлениях, отвечает покрытию значительной части поверхности. При адсорбционно-десорбционном механизме обмена максимальная скорость реакции достигается при заполнении поверхности катализатора хемосорбированным водородом приблизительно наполовину. Поэтому падение энергии связи водорода с поверхностью металла при уменьшении числа неспаренных электронов в *d*-зоне в ряду железо — кобальт — никель приводит к уве-

Рис. 5. Удельная каталитическая активность металлов 4-го периода.

1 — $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$; 2 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$; 4 — $\text{N}_2^{14} + \text{N}_2^{15} \rightleftharpoons 2\text{N}^{14}\text{N}^{15}$.

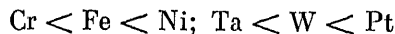
личению удельной каталитической активности. При переходе к следующему металлу — меди, с заполненной d -зоной, энергия связи водорода с поверхностью металла и скорость хемосорбции резко уменьшаются. Медь хемосорбирует водород с заметной скоростью лишь при высоких температурах (выше 400°C). В соответствии с этим очень мала и удельная каталитическая активность меди в отношении реакции обмена атомами водорода.

Малой каталитической активностью в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде обладают и другие элементы с полностью заполненной d -зоной. Так, например, удельная каталитическая активность германия [25] на несколько порядков ниже активности никеля, а энергия активации приблизительно в два раза выше (см. таблицу).

Интересно отметить, что различие скоростей обмена на германии и никеле обусловлено разницей энергий активации, предэкспоненциальные же множители существенно не различаются. Это указывает на то, что реакция обмена протекает на значительной части поверхности германия и в хемосорбции водорода принимают участие электроны не донорных примесей, а, по-видимому, поверхностных атомов германия.

Удельная каталитическая активность металлов в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом меняется в пределах 4-го периода так же, как и для реакции изотопного обмена в молекулярном водороде.

Это позволяет заключить, что и для этой реакции определяющим фактором является энергия связи водорода с поверхностью металла. Сходные последовательности изменения удельной каталитической активности вытекают и из данных Бика [26] по гидрированию этилена:

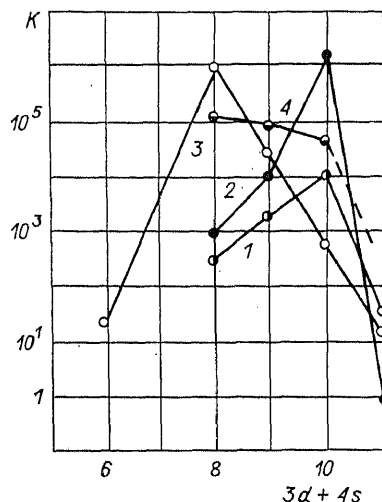


и данных Кэмпбелла [27] по изотопному обмену между аммиаком и водородом:

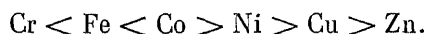


Каталитическая активность германия и никеля в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде, моль/(см²·с)·10¹⁰

Показатель	Германий	Никель
Удельная каталитическая активность при 25°C	2·10 ⁻⁶	6
при 300°C	1,5	3500
Энергия активации, ккал/моль	17	8



Близкая зависимость, отличающаяся максимумом у кобальта, найдена Кацем и Кистяковским [28] для рекомбинации атомов водорода:



Для процессов изотопного обмена этана и пропана с водородом [29] максимум удельной каталитической активности смещен в VI группе, металлы VIII группы дают продукты более полного обмена; железо, кобальт, никель вызывают крекинг до метана. Во всех случаях переход к группе IV сопровождается резким падением активности.

Для реакции синтеза аммиака из азота и водорода, при которой лимитирующим этапом является хемосорбция азота, максимум каталитической активности смещен в сторону меньшего числа *d*-электронов и лежит у железа. Удельная каталитическая активность никеля в отношении этой реакции на три порядка ниже активности железа. По-видимому, энергия связи азота с поверхностью железа наиболее близка к оптимальному значению для процесса синтеза аммиака; на хrome она слишком велика, в результате чего очень медленно протекают последующие этапы гидрирования хемосорбированного азота; на никеле же энергия хемосорбции азота слишком мала, и сорбция происходит очень медленно. Это предположение согласуется и с данными по кинетике синтеза аммиака на различных металлах.

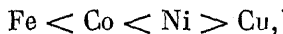
На рис. 5 приведены также удельные каталитические активности различных металлов в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном азоте. Они снижаются в ряду железо — кобальт — никель, но гораздо менее резко, чем активности в отношении реакции синтеза аммиака. Каталитическая активность меди оказалась настолько малой, что ее не удалось измерить.

Если предположить, что изотопный обмен в молекулярном азоте протекает по адсорбционно-десорбционному механизму, то скорость обмена позволяет определять скорости адсорбции и десорбции в условиях, близких к адсорбционному равновесию. Это открывает возможность выяснения природы лимитирующей стадии синтеза аммиака.

Сопоставление скоростей должно, конечно, проводиться при равных степенях заполнения поверхности катализатора адсорбированным азотом. Соответствующая обработка экспериментальных данных, проведенная А. И. Горбуновым, показала, что на железе, как чистом, так и промотированном окисями калия и алюминия, скорость изотопного обмена в молекулярном азоте приблизительно в десять раз ниже скорости синтеза аммиака, что свидетельствует о справедливости механизма Темкина — Пыжева [30]. Пониженная, по сравнению с синтезом, скорость обмена указывает на ограниченную подвижность адсорбированных атомов азота. В случае кобальта скорость обмена близка к скорости синтеза, для никеля же скорость обмена почти в 100 раз превышает скорость синтеза. Это можно было бы объяснить, в соответствии со схемой Хориути и сотр. [31], малой скоростью стадии гидрирования адсорбированного азота, но надо признать маловероятным предположение о меньшей скорости гидрирования адсорбированного азота на никеле по сравнению с железом. Возможно, что на никеле изотопный обмен молекулярного азота протекает не по адсорбционно-десорбционному, а по цепному механизму и его скорость может быть значительно больше скорости адсорбции.

Значительный интерес представляют данные по удельной каталитической активности различных металлов в отношении дегидрирования изопропилового спирта, приведенные в докладе А. А. Баландина и П. Те-

тени [32]. Качественный характер изменения удельной каталитической активности оказался таким же, как и приведенный выше для реакции изотопного обмена водорода:



но медь лишь немного менее активна, чем никель (примерно в 3 раза), и значительно активнее кобальта. Это находится в соответствии с практическими данными о высокой активности медных катализаторов в отношении гидрирования карбонильной связи. По-видимому, для этих реакций падение каталитической активности при заполнении d -зоны не наступает столь резко, как для рассмотренных выше, возможно, вследствие более сложного характера электронных переходов. Интересной особенностью реакции дегидрирования изопропилового спирта является снижение удельной каталитической активности при переходе от элементов 1-го длинного периода к их аналогам в других периодах: никель активнее платины в 7 раз, медь активнее серебра в 20 раз. А. А. Баландин и П. Тетени связывают это с изменением параметра решетки, полагая, что энергия активации снижается с ростом расстояния между ближайшими атомами по линейному закону. Возможно, что для этой реакции, вследствие более сложной структуры активного комплекса, этот фактор и имеет значение.

Связь между удельной каталитической активностью и параметром решеток может быть двух родов. С одной стороны, параметр является однозначной функцией электронной структуры. Как известно, Бик первоначально нашел зависимость удельной каталитической активности металлов в отношении гидрирования этилена от параметра решетки металла, а затем, основываясь на связи параметра с электронной структурой по Полингу, перешел к трактовке своих результатов с точки зрения связи удельной каталитической активности с электронной структурой. Такого рода связь является косвенной, вытекающей из того, что как параметр решетки, так и удельная каталитическая активность являются функцией электронной структуры. Эта зависимость не представляет принципиального интереса. С другой стороны, параметр решетки может оказывать влияние на вероятность образования активного комплекса в тех случаях, когда в активном комплексе связь с катализатором должна осуществляться несколькими атомами, на определенных расстояниях в соответствии со структурой активного комплекса. Эта зависимость отвечает принципу геометрического соответствия мультиплетной теории. Изучение такой зависимости очень важно, так как помогает подойти к решению вопроса о строении активного комплекса.

Совокупность данных каталитической активности металлов в отношении различных реакций позволяет заключить, что удельная каталитическая активность переходных металлов резко меняется в зависимости от степени заполнения d -зоны, причем максимуму каталитической активности для разных реакций соответствует различная степень заполнения электронами d -зоны. Основной причиной этого различия является специфичность строения и свойств активных комплексов различных реакций. Существенное влияние, кроме того, может оказывать воздействие реакционной смеси на катализатор, проявляющееся в растворении отдельных компонентов, что приводит к изменению электронной структуры, а следовательно, и свойств металлических катализаторов. Эти изменения состава, обычно не контролируемые и часто не замечаемые, могут очень резко сказываться на электронной структуре и каталитической активности металлов [33].

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СПЛАВОВ

Значительный интерес для выяснения зависимости каталитической активности металлов от их электронной структуры представляет изучение сплавов.

В сплавах, содержащих переходные металлы, может происходить перераспределение электронов, приводящее к изменению числа неспаренных d -электронов на атомных орбитах (рис. 6). Это открывает возможность непрерывного изменения электронной структуры сплавных катализаторов.

Дауден и Рейнольдс [34] нашли для медно-никелевых катализаторов линейную зависимость каталитической активности от числа дырок в d -зоне. Большинство исследователей пришло к более сложным зависимостям.

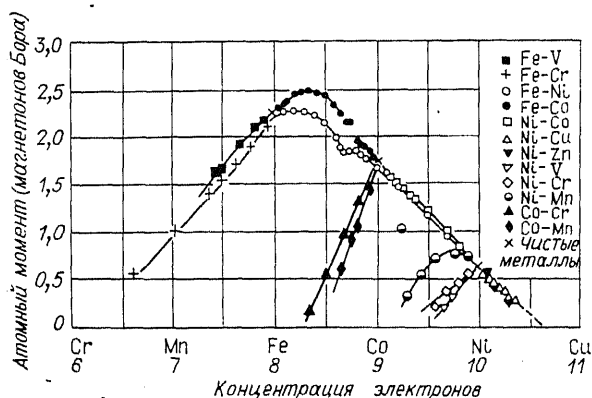


Рис. 6. Средний атомный магнитный момент бинарных сплавов 4-го периода.

Часто наблюдаются постоянство каталитической активности в определенном интервале изменения состава и резкое изменение при приближении к составу сплава, отвечающему заполнению дырок в d -зоне [35, 36]. В некоторых случаях обнаруживается максимум или минимум каталитической активности, не связанный с заполнением d -зоны.

Исследование сплавов замещения типа Юм-Розери показало, что по мере роста электронной концентрации и заполнения зоны Бриллюэна наблюдается снижение каталитической активности в отношении реакций, лимитирующая стадия которых связана с переходом электрона от реагирующего вещества к катализатору.

В некоторых случаях наблюдается резкое повышение каталитической активности на границе двухфазной области [20].

Недостаточная изученность каталитических свойств сплавов в значительной степени связана с трудностью приготовления сплавов с равномерным распределением компонентов и достаточно развитой поверхностью.

ПРОМОТИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Металлические катализаторы часто наносятся на носитель или промотируются неметаллическими добавками. В большинстве случаев роль этих добавок и носителей сводится к увеличению поверхности металла и предохранению его от рекристаллизации. Имеются, однако, отдельные указа-

ния на более специфичное действие добавок. Наиболее подробно в этом отношении изучены железные катализаторы синтеза аммиака. Л. Д. Кузнецовым, С. С. Лачиновым, В. А. Курковским, В. Н. Шипковой, Л. М. Дмитриенко и В. Г. Людковской [37] исследовано влияние добавок K_2O , CaO , Al_2O_3 и SiO_2 в различных сочетаниях на удельную каталитическую активность железного катализатора синтеза аммиака. Авторы предполагают, что каталитической активностью обладает не чистое железо, а комбинация железа с окислами. Объяснение повышенной активности контакта между металлом и окислом требует дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Хемосорбционные и каталитические свойства металлов в основном определяются их электронной структурой и, следовательно, положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Первые металлы длинных периодов весьма энергично взаимодействуют со многими газами, но вследствие малой энергии связи между атомами в металле область устойчивости металлического состояния весьма ограничена и поверхностное взаимодействие легко приводит к фазовому превращению. Наибольшей каталитической активностью обладают металлы, расположенные в средней части длинных периодов, у которых общее число s - и d -электронов превышает число электронов, участвующих в металлической связи. Максимуму каталитической активности отвечает определенное число неспаренных d -электронов металла, различное для разных реакций.

2. Для сложных реакций, при которых катализатор связан с реагирующими молекулами в активном комплексе несколькими связями, расположенными на определенных расстояниях друг от друга, существенное значение для каталитической активности приобретает и расстояние между атомами в кристаллической решетке металла.

3. Действительные зависимости хемосорбционных и каталитических свойств металлов от их электронной структуры могут в значительной степени осложняться изменениями состава катализаторов под воздействием реакционной системы.

4. Раскрытие общих закономерностей требует наряду с накоплением данных о зависимости удельной каталитической активности металлов от их положения в периодической системе всестороннего экспериментального изучения хемосорбции на металлах с использованием всего набора физических методов исследования, а также развития более строгого теоретического анализа связи хемосорбционных свойств металлов, особенно переходных, с их электронной структурой.

5. Значительный интерес с точки зрения как развития теории, так и расширения возможностей создания практически ценных катализаторов представляют исследования каталитической активности сплавов и разработка способов приготовления сплавов металлов с развитой поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Voltz S. E. // J. Phys. Chem. — 1957. — V. 61, N 6. — P. 756—758.
2. Weller S., Wright L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — V. 76, N 21. — P. 5302—5305, 5305—5308; N 23. — P. 5948—5950.
3. Hume-Rothery W., Coles B. R. // Advances in Physics. — 1954. — V. 3, N 10. — P. 149—243.

4. Pauling L.//Proc. Roy. Soc.— 1949.— V. A196.— P. 343—362.
5. Hume-Rothery W., Irving H. M., Williams R. J. P.//Proc. Roy. Soc.— 1951.— V. A208.— P. 431—435.
6. Баландин А. А.//Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности.— М., 1955.— С. 461—483.
7. Ehrlich G., Hickmott T. W.//Nature.— 1956.— V. 177, N 4518.— P. 1045—1046.
8. Greenhalgh E., Hayward D. O., Trapnell W.//J. Phys. Chem.— 1957.— V. 61, N 9.— P. 1254—1255.
9. Trapnell W.//Chemisorption.— L.— 1957.— P. 100—105.
10. Киперман С. Л., Баландин А. А.//Проблемы кинетики и катализа. Т. 10. Физика и физико-химия катализа.— М., 1960.— С. 344—350.
11. Теренин А. Н.//Там же.— С. 214—224.
12. Третьяков И. И.//Хим. наука и пром-сть.— 1957.— Т. 2, № 2.— С. 181—189.
13. Muller E. W.//Ergeb. exakt. Naturw.— 1953.— Bd 27.— S. 290—360.
14. Suhmann R.//Z. Elektrochem.— 1952.— Bd 56.— P. 351—360.
15. Moore L. E., Selwood R. W.//J. Amer. Chem. Soc.— 1956.— V. 78, N 4.— P. 697—701.
16. Тшебятовский В. К.//Проблемы кинетики и катализа. Т. 10. Физика и физико-химия катализа.— М., 1960.— С. 155—163.
17. Третьяков И. И.//Там же.— С. 164—168.
18. Гороховатский Я. Б.//Там же.— С. 169—171.
19. Красильщиков А. И., Антонова Л. Г.//Там же.— С. 172—177.
20. Авдеев М. А., Боресков Г. К., Слинько М. Г.//Там же.— 1957.— Т. 9.— С. 61—75.
21. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Филиппова А. Г., Гурьянова Р. Н.//Докл. АН СССР.— 1954.— Т. 94, № 4.— С. 713—715.
22. Щеглов О. Ф., Боресков Г. К., Слинько М. Г.//Докл. АН СССР.— 1955.— Т. 105, № 1.— С. 123—125.
23. Горбунов А. И., Боресков Г. К.//Проблемы кинетики и катализа. Т. 10. Физика и физико-химия катализа.— М., 1960.— С. 192—198.
24. Боресков Г. К.//Гетерогенный катализ в химической промышленности.— М.: Госхимиздат.— 1955.— С. 5—28.
25. Боресков Г. К., Кучаев В. Л.//Докл. АН СССР.— 1958.— Т. 119, № 2.— С. 302—304.
26. Beeck O.//Disc. Faraday Soc.— 1950.— N 8.— P. 118—128.
27. Kemball C.//Proc. Roy. Soc.— 1952.— V. A214.— P. 413—426.
28. Katz S., Kistiakowsky G. B., Sterner R. F.//J. Amer. Chem. Soc.— 1949.— V. 71, N 6.— P. 2258—2259.
29. Kemball C.//Proc. Roy. Soc.— 1954.— V. A223, N 1154.— P. 361—392.
30. Темкин М. И., Пыжев В. М.//Журн. физ. химии.— 1939.— Т. 13, № 7.— С. 851—867.
31. Enomoto S., Horiuti G., Kobayashi H.//J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.— 1955.— V. 3, N 3.— P. 185—203.
32. Баландин А. А., Тетени П.//Проблемы кинетики и катализа.— Т. 10. Физика и физико-химия катализа.— М., 1960.— С. 339—343.
33. Боресков Г. К.//Журн. физ. химии.— 1958.— Т. 32, № 12.— С. 2739—2747.
34. Dowden D. A., Reynolds P. W.//Disc. Faraday Soc.— 1950.— N 8.— P. 184—188.
35. Ridenacker G., Sarry B.//Z. anorg. Chem.— 1948.— Bd 257, N 1.— S. 41—58.
36. Couper A., Eley D. D.//Disc. Faraday Soc.— 1950.— N 8.— P. 172—179; Eley D. D., Luetic P.//Trans. Faraday Soc.— 1957.— V. 53, N 11.— P. 1483—1487.
37. Лачинов С. С., Кузнецов Л. Д., Курковский В. А. и др.//Проблемы кинетики и катализа. Т. 10. Физика и физико-химия катализа.— М., 1960.— С. 199—203.

4. ПОДВИЖНОСТЬ КИСЛОРОДА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКИСЛОВ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

[Проблемы кинетики и катализа.— Т. 2:
Научные основы подбора катализаторов
гетерогенных каталитических реакций.— М., 1966.— С. 45—55]

Эта работа посвящена закономерностям подбора для сравнительно узкой группы катализаторов и реакций.

Когда-то катализ рассматривался как особое, немного таинственное явление, со специфическими законами, раскрытие которых должно было сразу и в общей форме решить задачу подбора. Сейчас мы знаем, что это не так. Катализ по своей сущности — химическое явление. Изменение скорости реакции при каталитическом воздействии обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Это означает, что проблема предвидения каталитического действия принципиально не отличается от предсказания скорости химических реакций, но является только более сложной из-за участия дополнительного компонента — катализатора. Отсюда сразу становится ясной трудность задачи подбора катализаторов. Скорость даже простой химической реакции теория пока не может предсказать. Тем более недостижимо это в случае катализа. Теоретически предсказать катализатор — это значит рассчитать максимум вероятности образования активного комплекса для стадий рассматриваемой реакции при участии в нем одного из возможных катализаторов. Это пока недоступно даже при использовании самых совершенных электронных вычислительных машин.

Таким образом, строгое решение задачи пока невозможно. Научные основы подбора катализаторов должны поэтому строиться из совокупности частных и приближенных зависимостей. Однако даже узкие обобщения очень ценны при разработке и усовершенствовании катализаторов.

Поиски таких частных обобщений в области каталитической активности ведутся уже давно. В качестве примера сошлюсь на исследование В. Оствальда, установившего 80 лет тому назад, что каталитическое действие растворенных кислот пропорционально их электропроводности [1]. Эта зависимость, сыгравшая важную роль в развитии физической химии растворов, явилась и первым обобщением, позволившим предвидеть каталитическое действие кислот. В дальнейшем (но значительно позже) из него были получены и более общие закономерности теории гетеролитического катализа.

При разнообразии подходов общим для частных обобщений в области предвидения каталитического действия является приближенная оценка энергии промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором и представление об оптимальной величине этого взаимодействия. Совершенно очевидна невыгодность как очень большой, так и очень малой величины энергии промежуточного взаимодействия. Более точно оценку оптимальной величины этой энергии можно произвести по известному соотношению между изменением энергии активации (E) и теплотой (q), или свободной энергией химического взаимодействия:

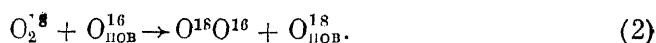
$$\Delta E = -\alpha \Delta q.$$

Это соотношение было впервые установлено И. Бренстедом [2], подробно анализировалось М. Поляни [3] и в дальнейшем успешно использовано М. И. Темкиным [4] при трактовке хемосорбции и катализа на неоднородных поверхностях. Н. Н. Семенов [5] установил справедливость этого соотношения для большого числа гомогенных реакций, протекающих с участием свободных радикалов, и рассматривает его как одну из наиболее общих закономерностей химической кинетики. Следует отметить, что это соотношение не является строгим и, по-видимому, лишь приближенно отражает более общую зависимость. Оно выполняется тем точнее, чем уже круг объектов, на которые его пытаются распространить.

Большой заслугой А. А. Баландина является использование представления об оптимальной энергии промежуточного взаимодействия при решении задачи подбора катализаторов в форме принципа энергетического соответствия мультиплетной теории [6]. Этот принцип распространяется, однако, не только на представления мультиплетной теории, а может быть использован для каталитических реакций, протекающих по любым схемам. Основная трудность заключается в оценке энергии промежуточного взаимодействия, особенно в случае гетерогенного катализа.

Ниже будет рассмотрен способ такой оценки для реакций окисления с участием кислорода. В основу положена та мысль, что мы не можем рассчитать энергию активного комплекса в лимитирующей стадии каталитической реакции, но можем полагать, что в пределах определенной группы катализаторов изменение энергии активного комплекса в основном определяется изменением энергии одной из связей, разрывающихся или возникающих при превращении активного комплекса. Для реакций рассматриваемой группы это скорее всего связь кислород — катализатор. Такой подход совершенно аналогичен оценке активности катализаторов протолитического действия по их кислотности, т. е. по величине изменения свободной энергии отщепления протона.

В случае реакций окисления удобным методом оценки энергии связи кислород — катализатор оказалось исследование реакций изотопного кислородного обмена. Для оценки энергии связи кислорода на поверхности катализаторов мы использовали следующие две реакции изотопного обмена:



Реакция (1) — обмен атомами между молекулами кислорода, или гомомолекулярный обмен, и реакция (2) — обмен молекулярного кислорода с кислородом окисла, или гетерообмен. Скорость каждой из этих реакций можно измерять отдельно, при условии достижения равновесия второй реакции, или совместно — по изменению концентраций в газовой фазе молекул с молекулярными весами 34 и 36, а также суммарного содержания O^{18} .

Реакция изотопного обмена между молекулярным кислородом и кислородом окисла может включать как кислород поверхности, так и глубинный кислород. Эти стадии в большинстве случаев довольно четко различаются кинетически [7]. При исследовании гетерогенного каталитического процесса представляет интерес лишь обмен с поверхностными атомами кислорода, рассмотрением которого мы и ограничимся.

Обмен поверхностного кислорода протекает часто по довольно сложному кинетическому закону. Для ряда окислов переходных металлов кис-

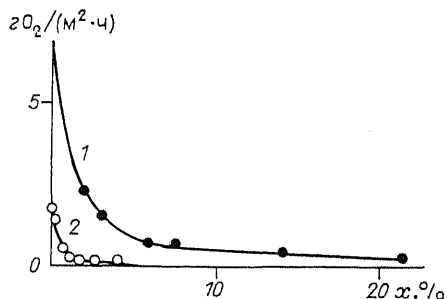


Рис. 1. Изменение скорости обмена кислорода двуокиси марганца в зависимости от степени обмена кислорода x .
1 — 250°C; 2 — 203°C.

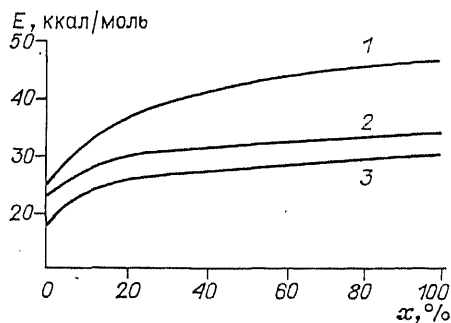


Рис. 2. Изменение энергии активации изотопного обмена кислорода в зависимости от степени обмена кислорода поверхности.
1 — Co_3O_4 ; 2 — CuO ; 3 — NiO .

лород поверхности оказывается существенно неоднородным в отношении обмена. На рис. 1 представлены данные о протекании обмена на двуокиси марганца [8]. Резкое падение скорости наблюдается при степени обмена порядка нескольких процентов от количества кислорода на поверхности. В данном случае это отчасти может быть связано с объемной неоднородностью препарата, который можно лишь условно называть двуокисью, так как в действительности он представляет собой довольно сложную смесь различных соединений.

Резкая неоднородность кислорода поверхности наблюдается также и для объемно-однородных окислов — NiO , Co_3O_4 , CuO [9]. Это видно из рис. 2, на котором показано изменение энергии активации обмена для этих окислов вплоть до монослойного покрытия поверхности кислородом.

У окиси железа, а также у некоторых других окислов кислород поверхности однороден, обменивается с постоянной скоростью. Интересно, что различие энергии связи кислорода на поверхности наблюдается у окислов, отличающихся сравнительно высокой каталитической активностью. Наиболее подвижный кислород может при этом занимать лишь небольшую долю поверхности. Это обстоятельство затрудняет изучение его свойств с помощью гетерообмена, так как требует измерения скорости процесса в области очень малых степеней обмена.

Указанное затруднение снимается при использовании для характеристики энергии связи кислорода на поверхности катализаторов реакции изотопного обмена в молекулярном кислороде. Измерение скорости гомомолекулярного изотопного обмена требует применения кислорода со сравнительно высоким содержанием O^{18} , и систематические исследования в этом направлении были начаты не так давно. Первые работы Э. Винтера [10] были опубликованы в 1954 г.

Систематические исследования каталитических свойств в отношении реакции гомомолекулярного обмена окислов переходных металлов проводились в течение ряда лет под руководством автора в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева, а в последнее время — в Институте катализа Сибирского отделения АН СССР. В результате этих исследований выяснилось, что каталитическая активность окислов в отношении гомомолекулярного обмена кислорода может резко различаться в зависимости от условий предварительной обработки. Установлены два состояния окислов. Первое достигается при прогреве окислов

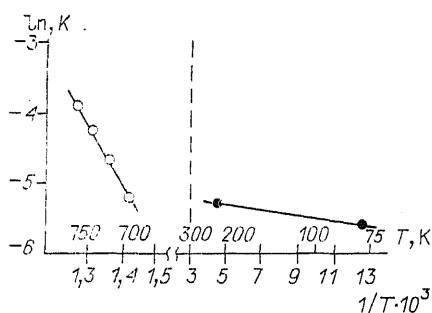


Рис. 3. Зависимость скорости изотопного обмена кислорода окиси цинка от температуры.

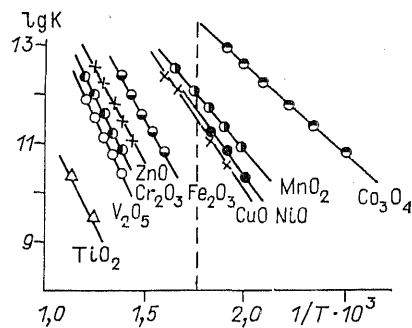


Рис. 4. Скорость гомомолекулярного обмена кислорода на окислах элементов 4-го периода с равновесным содержанием кислорода в поверхностном слое.

при повышенной температуре в кислороде и отвечает равновесному содержанию кислорода в поверхностном слое окисла. В этом состоянии окислы катализируют гомомолекулярный обмен с устойчивой и хорошо воспроизводимой активностью, но при сравнительно высоких температурах. Второе состояние обычно достигается после высокотемпературного прогрева окислов в вакууме. Оно характеризуется высокой каталитической активностью даже при очень низких температурах (75 K), но эта активность неустойчива, прогрев в кислороде полностью ее уничтожает. В качестве примера на рис. 3 приведено изменение активности окиси цинка в различных температурных областях [11].

Левая часть рисунка отвечает устойчивой, высокотемпературной активности, достигаемой при равновесном содержании кислорода в поверхностном слое окисла. В правой части приведены активности при низких температурах для образца, подвергнутого тренировке в вакууме при высокой температуре. При комнатной температуре активность такого образца непрерывно снижается. После прогрева в кислороде низкотемпературная активность полностью исчезает.

Механизм обмена во втором состоянии, осуществляемого при очень низких температурах и с очень малой энергией активации между молекулами с весьма прочной связью и сравнительно тяжелыми атомами, чрезвычайно интересен. Но для нашей цели — оценки энергии связи кислорода на поверхности в условиях стационарно протекающей каталитической реакции — важен обмен при равновесном, устойчивом состоянии окисла. Сводка экспериментальных данных [12] по активности окислов элементов 4-го периода в отношении гомомолекулярного обмена в этом равновесном состоянии приведена на рис. 4. Обращает на себя внимание, что каталитическая активность изменяется в весьма широком интервале (на 8 порядков). Энергии активации различаются более чем на 30 ккал/моль.

Существенные выводы могут быть сделаны из сопоставления скоростей обмена в молекулярном кислороде и обмена с атомами кислорода поверхности катализатора (гетерообмен). Как видно из таблицы, для всех изученных окислов с равновесным содержанием кислорода наблюдается близкое совпадение этих скоростей [13].

Некоторые трудности возникают при таком сопоставлении для окислов с неоднородной энергией связи кислорода поверхности. В этом случае скорость обмена в молекулярном кислороде должна совпадать с мак-

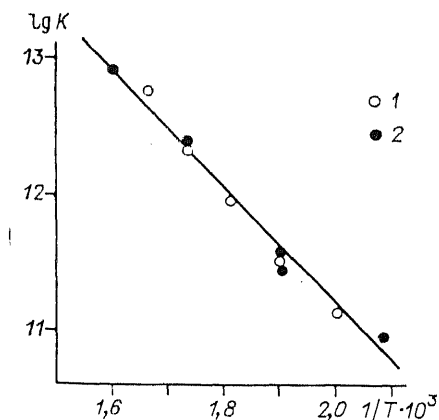


Рис. 5. Сравнение скорости гомомолекулярного обмена (1) и начальной скорости изотопного обмена с кислородом поверхности двуокиси марганца (2).

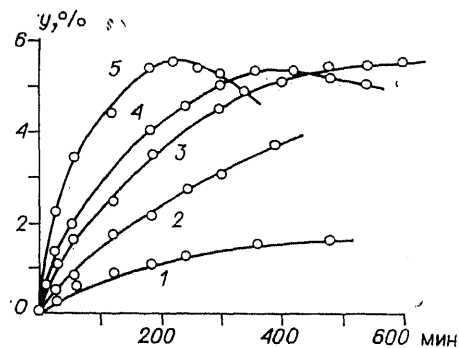


Рис. 7. Степень отклонения (%) от равновесия гомомолекулярного обмена O_2 в процессе обмена с кислородом пятиокиси ванадия.
1 — 450°; 2 — 463°; 3 — 475°; 4 — 483°; 5 — 500°C.

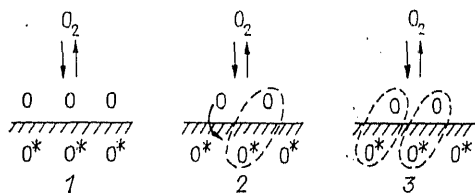


Рис. 6. Схема механизма гомомолекулярного обмена.

1 — без участия кислорода окисла; 2 — с участием одного атома кислорода окисла; 3 — с участием двух атомов кислорода окисла.

симальной начальной скоростью изотопного обмена с кислородом поверхности катализатора. Для проверки этого предположения были поставлены специальные опыты при очень малом соотношении количеств кислорода в газовой фазе и на поверхности катализатора. Как видно из рис. 5, и в этом случае совпадение скорости гомомолекулярного обмена и начальной скорости обмена с кислородом окисла оказалось достаточно убедительным.

Этот результат позволяет заключить, что на окислах с равновесным содержанием кислорода простейшая каталитическая реакция, какой яв-

Сопоставление скоростей обмена в молекулярном кислороде и изотопного обмена с кислородом окисла

Окисел	Температура, °C	(Скорость обмена) $\times 10^{-11}$, молекул O_2 /(см ² ·с)		Окисел	Температура, °C	(Скорость обмена) $\times 10^{-11}$, молекул O_2 /(см ² ·с)	
		в молекулярном кислороде	с кислородом окисла			в молекулярном кислороде	с кислородом окисла
V_2O_5	550	13,5	13,0	Fe_2O_3	400	6,8	4,7
	500	2,4	1,7		300	6,8	6,8
Cr_2O_3	525	16	16	CuO	300	5,7	4,7
	400	0,32	0,61		300	22	25
ZnO	500	29	15	MnO_2	200	5,2	4,2

ляется изотопный обмен в молекулярном кислороде, протекает с участием кислорода окисла. На окислах с однородной энергией связи кислорода поверхности в реакции принимает участие весь поверхностный кислород; на окислах с неодинаковой энергией связи — только наиболее активный, «подвижный» кислород.

Отсюда вытекают два принципиальных вывода:

1. Для окислов с равновесным содержанием кислорода форма промежуточного взаимодействия кислорода с катализатором совпадает с формой связи кислорода в поверхностном слое окисла или настолько к ней близка, что переходы между ними могут осуществляться с большой скоростью. Существование на поверхности других форм атомарно связанного кислорода в этих условиях мало вероятно; во всяком случае, скорость образования такой формы должна быть существенно меньше скорости связывания кислорода в поверхностном слое окисла, так как в противном случае обмен молекулярного кислорода осуществлялся бы через эту форму и его скорость была бы выше скорости обмена с кислородом окисла.

2. Каталитическая активность в отношении гомомолекулярного изотопного обмена кислорода может служить характеристикой энергии связи и реакционной способности кислорода поверхности окисла.

Возможные схемы протекания гомомолекулярного обмена показаны на рис. 6.

Совпадение скоростей гомомолекулярного обмена и гетерообмена в случае окислов с равновесным содержанием кислорода доказывает, что в этом случае обмен может осуществляться только по механизмам II и III. Исследование кинетики совместного протекания гомомолекулярного и гетеромолекулярного обмена позволяет различить эти два варианта. Особенно наглядно это достигается с помощью следующего приема.

Исследуется изотопный обмен с кислородом окисла при изотопном составе газообразного кислорода, равновесном в отношении гомомолекулярного обмена. В этом случае при справедливости II механизма (участие в обмене одного атома кислорода окисла) это равновесие не должно изменяться в процессе гетеромолекулярного обмена. Если же обмен осуществляется по III механизму (участие в обмене двух атомов кислорода окисла), то равновесие гомомолекулярного обмена будет нарушаться. Положение максимума этого нарушения позволяет количественно оценить скорость протекания обмена по III механизму. На рис. 7 приведены результаты такой проверки для обмена на пятиокиси ванадия [14]. Положение максимума доказывает, что обмен протекает по III механизму.

Кислородный изотопный обмен может быть использован также для характеристики связи кислорода на поверхности металлических катализаторов. Первые исследования кислородного обмена на металлах были приняты Л. Я. Марголис и сотр. [15].

А. В. Хасин и автор настоящей статьи подробно исследовали как гомомолекулярный обмен, так и обмен с адсорбированным кислородом на платиновых пленках [16]. Оказалось, что энергия связи кислорода на поверхности платины сильно различается по величине вследствие неоднородности поверхности. Как видно из рис. 8, энергия активации обмена возрастает на 6 ккал/моль при обмене 30% монослоя адсорбированного кислорода. Скорость обмена в молекулярном кислороде совпадает с максимальной начальной скоростью обмена с адсорбированным кислородом. Сопоставление энергий активации гомомолекулярного обмена и обмена с адсорбированным кислородом позволило оценить теплоту адсорбции кислорода на платине, оказавшуюся равной около 13 ккал/моль (на участках поверх-

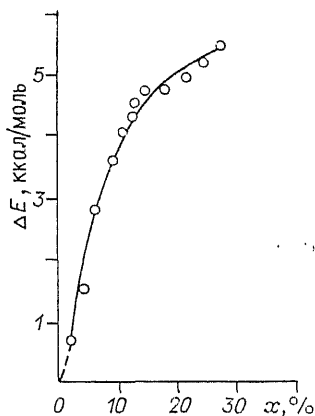


Рис. 8. Изменение энергии активации изотопного обмена кислорода, адсорбированного на платиновой пленке, с увеличением степени обмена x .

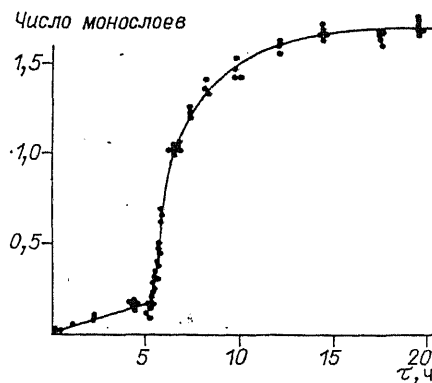


Рис. 9. Изменение скорости обмена кислорода, адсорбированного на пленке серебра, при обмене до одного монослоя и более.
 τ — период полуобмена.

ности со степенью покрытия, близкой к 0,5, при давлении 0,5 мм рт. ст. и температуре 200°C). В пределах до 25% монослоя теплота адсорбции возрастает до 28 ккал/моль. Реакция гомомолекулярного обмена преимущественно протекает на участках, составляющих около 3% от всей поверхности платиновой пленки. Любопытно, что характер связи кислорода на поверхности платины как по «подвижности», так и по степени неоднородности очень близок к таковому для Co_3O_4 .

Аналогичное исследование было проведено и для пленок серебра. В противоположность платине кислород, адсорбированный на серебре, обменивался в пределах монослоя с постоянной скоростью, что свидетельствует об одинаковой энергии связи кислорода на всей поверхности серебра (рис. 9). Скорость обмена на серебре значительно меньше, а энергия активации обмена больше, чем в случае платины [17].

Таким образом, изотопный обмен в молекулярном кислороде может быть использован для характеристики энергии связи кислорода окислов на поверхности металлов.

Вернемся теперь к вопросу о влиянии энергии связи кислорода на активность катализаторов в отношении реакций окисления. Если образование активного комплекса лимитирующей стадии реакции окисления включает возникновение или разрыв связи кислород — катализатор, то в определенном ряду катализаторов можно ожидать линейную зависимость между энергиями активации реакций окисления и изменением энергии этой связи. Следствием этого должна быть симбатность в изменении каталитической активности в отношении реакций окисления и гомомолекулярного обмена кислорода.

С целью проверки этого предположения мы предприняли измерения каталитической активности ряда окислов элементов 4-го периода в отношении как гомомолекулярного обмена кислорода, так и ряда реакций, протекающих с участием кислорода. Измерения активности проводились для всех реакций с использованием одних и тех же образцов катализаторов и в условиях, исключающих влияние процессов переноса реагирующих веществ и тепла. В качестве модельных реакций были выбраны окисление

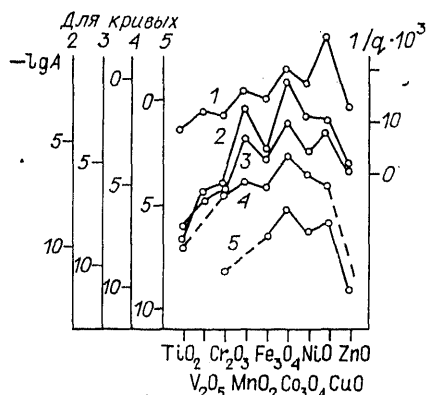


Рис. 10. Сопоставление энергии связи (q , ккал/г-ат) (I) кислорода в окислах элементов 4-го периода с их каталитической активностью (A , моль/(м²·ч)) в отношении различных реакций: $O_2^{16} + O_2^{18} \rightleftharpoons 2O^{16}O^{18}$ (2), $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ (3), $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ (4), $2NO = N_2 + O_2$ (5).

водорода, полное окисление метана, протекающие с участием кислорода, и реакция разложения окиси азота, идущая с образованием кислорода. Все указанные реакции проводились в окислительной среде, для того чтобы приблизить состав поверхности катализаторов к равновесному, отвечающему условиям осуществления реакции изотопного обмена.

Каталитическая активность в отношении реакции окисления водорода исследовалась стационарно-циркуляционным методом, подробно описанным в оригинальных сообщениях [18].

Окисление метана проводилось в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении и содержании метана в реакционной смеси от 0,7 до 4%. Течение реакции контролировалось с помощью хроматографа [19].

Каталитическое разложение окиси азота изучалось в циркуляционной статической установке при 100—300 мм рт. ст. Образующийся кислород реагировал с избытком окиси азота и в виде двуокиси азота вымораживался в ловушке, охлаждаемой твердой углекислотой. Скорость реакции вычислялась по накоплению в реакционной смеси азота, определяющегося хроматографически в пробах, периодически отбираемых из установки [20].

В результате исследования были определены для всех указанных реакций удельные каталитические активности окислов при различных температурах, энергии активации и основные кинетические зависимости.

Значения удельных каталитических активностей окислов, отнесенные для удобства сравнения к одной и той же температуре 573 К, приведены для всех реакций на рис. 10. Самая верхняя кривая изображает изменение величины, обратной теплоте образования окислов, отнесенной к одному атому кислорода. Она может рассматриваться как очень грубая характеристика легкости отщепления кислорода от окисла.

Как видно из рисунка, наблюдается отчетливая симбатность в изменении удельной каталитической активности окислов металлов 4-го периода в отношении рассматриваемых реакций. Активность окислов в отношении обмена молекулярного кислорода является, таким образом, определяющей и для их активности в отношении других реакций окисления. Аналогичная связь наблюдается для промотированных катализаторов на основе пятиокиси ванадия в отношении реакций окисления водорода [21] и двуокиси азота [22]. Литературные данные указывают, что найденная последовательность изменения удельных каталитических активностей наблюдается также и для реакций окисления окиси углерода [23] и аммиака [24].

Во многих случаях сходство в изменении удельной каталитической активности в отношении обмена кислорода и реакции окисления при переходе от одного окисла к другому проявляется настолько отчетливо, что можно было бы думать, что рассматриваемые реакции имеют общий лимитирующий этап. В случае окисления водорода общим лимитирующим этапом с реакцией обмена могла бы быть хемосорбция кислорода. Однако кинетические зависимости для этих двух реакций и значения энергий активаций различаются столь резко, что предположение об общности лимитирующего этапа должно быть отброшено.

Остается заключить, что хотя лимитирующие этапы этих реакций различны, каталитическая активность зависит от одного и того же свойства окислов, меняющегося в ряду рассмотренных катализаторов. Естественно предположить, что таким свойством является энергия связи кислорода на поверхности окисла. При изотопном обмене эта величина определяет энергию активации адсорбции и десорбции кислорода, а при окислении водорода — энергию активации взаимодействия водорода с кислородом на поверхности катализатора. Аналогично и для других реакций окисления энергия активации взаимодействия окисляемого вещества с кислородом поверхности катализатора может зависеть от энергии связи кислорода.

Энергия связи кислорода на поверхности катализатора является, таким образом, одним из существенных факторов, определяющих активность окислов в отношении реакций окисления. Скорость же изотопного обмена в молекулярном кислороде, легко определяемая экспериментально, может служить удобной количественной характеристикой реакционной способности кислорода поверхности катализаторов.

Задача предвидения каталитического действия в отношении реакций окисления остается тем не менее достаточно сложной, так как на простую зависимость от энергии связи кислорода может накладываться влияние большого числа других факторов. Так, каталитическая активность может ограничиваться устойчивостью фазы окисла или металла в условиях каталитической реакции. Примером могут служить катализаторы процесса окисления двуокиси серы, в условиях которого активность большинства окислов очень мала вследствие превращения их в сульфаты [25]. Если бы Co_3O_4 в условиях реакции была бы более устойчивой фазой, чем сульфат кобальта, то кобальтовые катализаторы, вероятно, были бы значительно активнее ванадиевых в отношении окисления SO_2 .

Сложную зависимость характера процесса от реакционной способности поверхностного кислорода надо ожидать и для процессов парциального окисления, когда выход желаемого продукта определяется соотношением скоростей ряда параллельных и последовательных реакций.

В некоторых случаях лимитирующим этапом реакции окисления может быть взаимодействие окисляемого вещества с катализатором, а не последующая реакция с кислородом поверхности катализатора. Симбатность каталитической активности с активностью в отношении обмена кислорода в этом случае может отсутствовать, так как превращение активного комплекса лимитирующей стадии не включает разрыв или возникновение связи кислород — катализатор. Так, симбатность не была нами обнаружена для реакции окисления метилового спирта. Это указывает, что лимитирующая стадия реакции осуществляется здесь без участия кислорода катализатора и, по-видимому, является дегидрированием.

Далее не исключено, что некоторые реакции окисления осуществляются путем взаимодействия реагирующего вещества с молекулярным кисло-

родом. Наконец, даже в том случае, когда взаимодействие с кислородом поверхности окисла является составной частью лимитирующего этапа, простая связь с реакционной способностью этого кислорода может быть осложнена тем обстоятельством, что протекание реакции окисления уменьшает концентрацию кислорода в поверхностном слое катализатора, а это может существенно влиять на свойства кислорода поверхности. Реакционная способность кислорода поверхности катализатора может поэтому в условиях реакции сильно отличаться от найденной в атмосфере кислорода при измерении скорости изотопного обмена.

Несмотря на многочисленность указанных выше осложняющих факторов, энергия связи кислорода в поверхностном слое катализатора может служить полезной основой при обобщении экспериментальных данных и подборе катализаторов для реакций, включающих переходы атомов кислорода между молекулами реагирующих веществ.

Метод может быть использован и при изучении других систем для характеристики связи на поверхности катализаторов различных атомов или молекул. Так, представляет интерес изучение взаимодействия с катализаторами таких молекул, как CO_2 , SO_2 , SO_3 и т. п., путем исследования их гомомолекулярного обмена. Возможности метода еще более расширяются при использовании молекул, содержащих изотопы двух элементов, например $\text{N}^{15}\text{O}^{18}$, $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ и т. п.

Возможности метода изотопного обмена ни в коей мере не снимают необходимости самого широкого и глубокого развития всех других способов оценки энергии промежуточного взаимодействия при катализе, как-то: хемосорбционного, особенно адсорбционной калориметрии, адсорбционно-химического равновесия, кинетических, инфракрасной спектроскопии, электрических, электрохимических, эмиссионных и др. При современном состоянии вопроса не может быть и речи о противопоставлении методов; наоборот, надо иметь как можно больше разносторонних данных для сопоставления.

В заключение следует остановиться на вопросе о соотношении между частными зависимостями изменения энергий промежуточного взаимодействия при катализе, а именно подвижности кислорода различных окислов, и электронной структурой катализаторов. Существование такой связи очевидно. Так, в рассматриваемом случае связывание и отщепление кислорода включает электронные переходы при превращении молекул в атомарные ионы и обратно и энергия промежуточного взаимодействия должна зависеть от работы выхода катализатора. К сожалению, однозначно связать изменение работы выхода и каталитической активности в ряду исследованных катализаторов нам не удалось. По-видимому, это отражает общую закономерность. Теплоту образования на поверхности катализатора заряженной частицы, например иона кислорода O^- , можно представить так:

$$Q = A - 0,5D - \varphi + W,$$

где A — сродство атома кислорода к электрону; φ — работа выхода; D — энергия диссоциации молекулы кислорода; W — энергия взаимодействия образовавшегося иона с катализатором; эта величина должна зависеть от положения адсорбированной частицы на поверхности и пока не может быть определена в рамках элементарных зонных теорий.

При изменении состава катализаторов величина теплоты, а следовательно, и энергии активации сорбции меняется не только в результате изменения работы выхода, но в большей или меньшей степени и за счет той части энергии взаимодействия, которая не зависит от полупроводни-

ковых свойств катализатора. Поэтому, исходя только из полупроводниковых свойств, нельзя, вообще говоря, предсказать каталитическую активность. Только в тех случаях, когда изменения последней величины (W) настолько малы, что ими можно пренебречь по сравнению с изменением работы выхода, например при введении малых добавок, сильно влияющих на работу выхода, можно увязать изменение каталитической активности с изменением работы выхода. Можно надеяться, что указанный недостаток удастся смягчить, учитывая при оценке изменения энергии промежуточного взаимодействия в результате изменения состава катализатора не только изменение работы выхода, но и изменение энергии локального взаимодействия сорбируемой частицы с катализатором, на основе теории поля лигандов.

Таким путем, возможно, удастся осуществить обобщение экспериментальных исследований в области каталитической активности и связать полученные результаты с характеристиками электронного строения активных компонентов катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ostwald W. // J. prakt. Chem.— 1884.— Bd 30— S. 93—95; 1885.— Bd 32.— S. 300—374; Ztschr. phys. Chem.— 1888.— Bd 2.— S. 36—37, 270—283.
2. Bronsted J. N. // Chem. Rev.— 1928.— V. 5.— P. 231—338.
3. Evans M. G., Polanyi M. // Trans. Faraday Soc.— 1938.— V. 34.— P. 11—28.
4. Темкин М. И. // Журн. физ. химии.— 1940.— Т. 14, № 9/10.— С. 1153—1158; 1941.— Т. 15, № 3.— С. 296—332.
5. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
6. Баландин А. А. // Журн. общ. химии.— 1946.— Т. 16, № 6.— С. 793—804; Успехи химии.— 1964.— Т. 33, № 5.— С. 549—579.
7. Боресков Г. К., Поповский В. В. // Кинетика и катализ.— 1961.— Т. 2, № 3.— С. 657—667.
8. Касаткина Л. А., Антошин Г. В. // Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 2.— С. 252—259.
9. Поповский В. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ.— 1960.— Т. 1, № 4.— С. 566—575.
10. Winter E. R. S. // J. Chem. Soc.— 1954.— P. 1522—1527.
11. Горгоракис В. Н., Боресков Г. К., Касаткина Л. А., Соколовский В. Д. // Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 1.— С. 120—127.
12. Дзисяк А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А. // Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3, № 1.— С. 81—90.
13. Боресков Г. К., Дзисяк А. П., Касаткина Л. А. // Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 3.— С. 388—394.
14. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 4.— С. 624—629; 745—748.
15. Марголис Л. Я. // Изв. АН СССР: Отд-ние хим. наук.— 1959.— № 2.— С. 225—231.
16. Хасин А. В., Боресков Г. К. // Докл. АН СССР.— 1963.— Т. 152, № 6.— С. 1387—1390.
17. Боресков Г. К., Хасин А. В. // Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 5.— С. 956—957.
18. Поповский В. В., Боресков Г. К. // Проблемы кинетики и катализа.— 1960.— Т. 10.— С. 67—72.
19. Андрушкевич Т. В., Боресков Г. К., Поповский В. В. // Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 5.— С. 850—863.
20. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Поповский В. В. // Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 6.— С. 1041—1045.
21. Боресков Г. К., Касаткина Л. А., Поповский В. В., Баловнев Ю. А. // Кинетика и катализ.— 1960.— Т. 1, № 2.— С. 229—236.
22. Jiru P., Tomkova D., Jara V., Wankova J. // Ztschr. anorg. allg. Chem.— 1960.— Bd 303, N 3/4.— S. 121—126.

23. Крылов О. В. // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3, № 4. — С. 502—508.
24. Курин Н. П., Захарова М. С. // Катализ в высшей школе. — М.: Изд-во МГУ, 1962. — Т. 2. — С. 234—241.
25. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. — М.: Госхимиздат, 1954. — 348 с.

5. НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕДВИДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

[Кинетика и катализ. — 1967. — Т. 8,
вып. 5. — С. 1020—1033]

Предвидение каталитического действия является наиболее важной и вместе с тем очень трудной задачей теории катализа. Изменение скорости реакции как при гомогенном, так и при гетерогенном катализе обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Это означает, что проблема предвидения каталитического действия принципиально не отличается от предсказания скорости химических реакций, но является более сложной из-за участия дополнительного компонента — катализатора.

Предсказать активность катализатора можно на основе оценки энергии и энтропии образования активных комплексов всех стадий каталитического процесса. Если бы при этой оценке мы могли исходить из электронной структуры реагирующих веществ и катализатора, то полученное решение было бы вполне строгим и общим. К сожалению, расчет энергии активного комплекса из этих данных пока невозможен даже для простейших некаталитических реакций.

Научные основы предвидения каталитического действия должны поэтому строиться на приближенных оценках изменения энергии активного комплекса, справедливых лишь для ограниченных групп катализаторов и реакций. Тем не менее эти частные корреляции даже в узких пределах могут быть очень полезны при разработке и усовершенствовании катализаторов.

В зависимости от механизма каталитических реакций и природы катализаторов могут быть более или менее плодотворными различные пути приближенной сравнительной оценки энергии активного комплекса. В данной статье я хочу кратко остановиться лишь на двух подходах предвидения активности катализаторов окислительно-восстановительных реакций, изучавшихся в Институте катализа СО АН СССР: 1) корреляции каталитической активности с электрическими характеристиками катализаторов (работа выхода электрона, электропроводность) и 2) корреляции активности с энергией промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором.

КОРРЕЛЯЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В основе корреляции между каталитическими и электрическими свойствами твердых катализаторов лежит представление о том, что промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором обусловлено в ос-

повном коллективными свойствами электронов твердого тела. В результате исследований Волькенштейна [1], Гауффе [2] и других ученых широкое использование для трактовки адсорбционных и каталитических свойств катализаторов-полупроводников получили представления простейшей зонной теории полупроводников.

Если хемосорбция протекает в результате взаимодействия со свободными электронами или дырками полупроводника, должна существовать простая зависимость хемосорбционного равновесия от положения уровня Ферми. Строгий анализ зависимости каталитической активности от положения уровня Ферми должен исходить из предположения, что образование активного комплекса лимитирующей стадии каталитического процесса включает взаимодействие со свободными электронами или дырками твердого катализатора. Волькенштейн при выводе качественной зависимости исходит из упрощенного предположения, что скорость каталитического процесса зависит от концентрации промежуточных продуктов хемосорбции, образующихся при участии или без участия свободных электронов и дырок. Положение уровня Ферми влияет на теплоту первой формы хемосорбции и, следовательно, на ее равновесную поверхностную концентрацию. Теплота второй формы адсорбции не зависит от положения уровня Ферми, но при значительном заполнении поверхности ее концентрация также может меняться в зависимости от положения уровня Ферми вследствие вытеснения первой формой хемосорбции. Эти взгляды приобрели значительную популярность благодаря наглядности выводов и возможности использования при каталитических исследованиях теоретических представлений и методов физики полупроводников. Особенный интерес вызывала вытекающая из теории возможность регулирования адсорбционных и каталитических свойств полупроводников путем смещения уровня Ферми введением добавок катионов с другим зарядом или изменением стехиометрического состава бинарных соединений.

Изложенные теоретические представления стимулировали большое число экспериментальных исследований адсорбционных и каталитических свойств катализаторов-полупроводников при одновременном изучении электропроводности, работы выхода электрона и других характеристик. Объектами этих исследований были преимущественно окислы, содержащие добавки катионов другого заряда, реже — элементы и сульфиды. Первые результаты качественно подтвердили выводы теории. Оказалось, что для многих окислов введение добавок, меняющих концентрацию носителей тока и положение уровня Ферми, одновременно изменяет их адсорбционные и каталитические свойства. Наиболее существенным доводом в пользу представлений о коллективном взаимодействии было изменение электропроводности в результате адсорбции молекул доноров (CO , C_2H_2 и др.) и акцепторов (O_2 , CO_2 , H_2O и др.) электронов [3]. Недавно Чон и Претер [4] с помощью измерения эффекта Холла на переменном токе обнаружили в процессе хемосорбции кислорода и каталитического окисления CO на промотированной окиси цинка изменение концентрации носителей тока в результате образования на поверхности отрицательно заряженных ионов кислорода.

Однако надежды на выявление простой связи между положением уровня Ферми и хемосорбционными и каталитическими характеристиками твердых катализаторов и на возможность предвидеть и регулировать таким путем каталитические свойства не подтвердились. Более детальные исследования выявили ряд противоречий между данными экспериментов и предсказаниями теории. Так, например, оказалось, что каталитические свой-

ства германия в отношении реакции гомомолекулярного обмена водорода не связаны с его полупроводниковыми свойствами. Изменение концентрации свободных электронов и дырок на 7—9 порядков путем введения в германий добавок галлия и сурьмы заметно не сказывалось ни на адсорбции водорода, ни на скорости изотопного обмена [5]. Кроме того, в тех случаях, когда между полупроводниковыми и сорбционными или каталитическими свойствами удавалось установить корреляцию, она часто оказывалась противоположной предсказаниям электронной теории.

При снижении уровня Ферми надо ожидать, в соответствии с рассматриваемой теорией, улучшения адсорбции доноров электронов, а при повышении — улучшения хемосорбции акцепторов. В соответствии с этим снижение уровня Ферми катализатора должно ускорять реакции, в которых лимитирующая стадия связана с переходом электрона к катализатору, и замедлять реакции, лимитирующий этап которых включает переход электрона из катализатора к реагирующему веществу. Проверить справедливость этих предсказаний в случае каталитических реакций довольно трудно, так как их механизм не установлен достаточно твердо и всегда сохраняется возможность согласования опыта с теорией путем изменения предположения о природе лимитирующего этапа. Более однозначный результат может быть получен при изучении хемосорбции, так как в этом случае заряд адсорбата обычно одинаков для широкого круга сорбентов и всегда может быть проверен.

Систематические исследования, проводившиеся в этом направлении в лаборатории полупроводниковых катализаторов Института катализа, выявили ряд несомненных противоречий с выводами теории. Так, для закиси никеля, промотированной окисью лития, Сазонова и Кейер установили, что работа выхода электрона возрастает с увеличением содержания лития до 0,6 ат. %. Этот результат был получен как при использовании метода вибрирующего электрода в стеклянной и металлической ячейках [6], так и методом фотоэмиссии [7]. Согласно рассматриваемой теории, увеличение работы выхода электрона (снижение уровня Ферми) должно приводить к уменьшению скорости хемосорбции кислорода, происходящей в форме отрицательно заряженных ионов. Экспериментальные же данные показали, что, вопреки предсказаниям теории, скорость хемосорбции кислорода при добавлении к NiO окиси лития не только не уменьшается, но значительно увеличивается [8].

Аналогичное противоречие было обнаружено и при хемосорбции кислорода на двуокиси титана, промотированной WO_3 . Растворение WO_3 в двуокиси титана увеличивает работу выхода электрона [9], но скорость хемосорбции кислорода при этом также возрастает [10]. Таким образом, наблюдаемые изменения свойств окисных катализаторов при введении добавок часто не могут быть объяснены одним смещением уровня Ферми.

Ограниченность подхода на основе коллективных свойств электронов отчетливо вытекает из работы Стона, Цимино и Чиавелли [11], введших NiO в форме твердого раствора в решетку окиси магния. Оказалось, что максимальной активностью в отношении реакции разложения закиси азота обладает разбавленный раствор, содержащий 1 % NiO, и *p*-полупроводниковые свойства не являются определяющими для каталитической активности.

Эти противоречия заставляют предположить, что введение добавок в окисные катализаторы не только вызывает изменение коллективных электронных свойств катализатора, но и создает локальные химические изменения на его поверхности, оказывающие глубокое влияние на процесс

хемосорбции. Представление о значении локальных химических изменений поверхности промотированных окислов было впервые высказано Кейер в 1957 г. [12].

В общей форме энергия поверхностного взаимодействия, например в случае хемосорбции акцепторов электрона, включает следующие основные составляющие:

$$q = A - \varphi + W,$$

где A — сродство адсорбата к электрону; φ — работа выхода электрона; W — энергия взаимодействия образовавшегося иона с катализатором [13]. Последняя величина определяется локальной электронной структурой поверхности катализатора и не может быть оценена в рамках теории Волькенштейна или Гауффе.

Скорость адсорбции (десорбции) определяется энергией активного комплекса адсорбции, конфигурация которого является промежуточной между исходной молекулой и адсорбированной частицей. Как показал Темкин [14], адсорбционные закономерности хорошо согласуются с предположением, аналогичным правилу Бренстеда, что изменение энергии активации адсорбции составляет некоторую долю их изменения теплоты адсорбции. Тогда изменение энергии активации адсорбции:

$$\Delta E_{\text{адс}} = -\alpha \Delta q = \alpha(\Delta \varphi - \Delta W) \quad (1)$$

и энергии активации десорбции:

$$\Delta E_{\text{дес}} = (1 - \alpha)(\Delta W - \Delta \varphi). \quad (2)$$

Скорость адсорбции, кроме того, определяется концентрацией (n) тех локальных участков, на которых она может осуществляться с данной теплотой и энергией активации. Поэтому общее выражение для относительного изменения скорости адсорбции может быть представлено в следующей форме:

$$\frac{v}{v_0} = \left(1 + \frac{\Delta n}{n}\right) e^{-\frac{\alpha(\Delta \varphi - \Delta W)}{RT}}. \quad (3)$$

В случае адсорбции донора электронов знак $\Delta \varphi$ в этом уравнении должен быть изменен на отрицательный.

Если воздействия, которым подвергается катализатор, отражаются только на величине φ при сохранении постоянных значений n и W , то наблюдаемые изменения скорости адсорбции и каталитической активности будут оставаться в согласии с предсказаниями рассматриваемой теории. Недавно это было экспериментально подтверждено исследованиями Кейер и Михеевой [15], использовавшими метод эффекта поля. Наложение внешнего электрического поля, направленного нормально к поверхности полупроводника, позволяет изменять положение уровня Ферми на поверхности. Было обнаружено, что наложение отрицательного электрического поля нормально к поверхности монокристалла германия приводит к прочной донорной адсорбции метилового спирта. В отсутствие поля адсорбция не наблюдается; наложение поля обратного направления ускоряет десорбцию метилового спирта. При наложении положительного электрического поля к поверхности поликристаллической пленки двуокиси титана значительно ускоряется реакция дегидратации изопропилового спирта [16]. При этом уменьшение энергии активации каталитической реакции составляет около 0,6 величины смещения уровня Ферми.

Совершенно иначе обстоит дело при изменении положения уровня Ферми катализатора путем введения добавок или вариации стехиометрического состава [17]. В этих случаях вследствие химических локальных изменений одновременно с изменением ϕ меняются также значения W и n . Изменение последних величин не связано с коллективными электронными характеристиками, и их влияние на адсорбцию и каталитическую активность может быть противоположным и более значительным, чем изменение ϕ . Этим и объясняются наблюдаемые противоречия между предсказаниями электронной теории и экспериментальными фактами. Исходя только из полупроводниковых свойств, нельзя поэтому предсказать активность твердых катализаторов и характер ее изменения при вариации состава. Наблюдаемые корреляции между изменениями каталитических и полупроводниковых свойств окислов при введении добавок не отражают прямой зависимости. Адсорбционные и каталитические свойства меняются не как следствие изменения полупроводниковых характеристик, а параллельно с ними в результате изменения химического состава.

КОРРЕЛЯЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ С ЭНЕРГИЕЙ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ С КАТАЛИЗАТОРОМ

Значение энергии промежуточного взаимодействия для каталитической активности уже давно отмечалось многими исследователями. Совершенно очевидна невыгодность как очень большой, так и очень малой величины этой энергии.

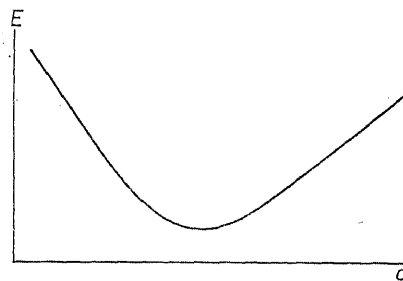
Большой заслугой Баландина [18] является использование представления об оптимальной величине энергии промежуточного взаимодействия при решении задачи подбора катализаторов, сформулированного им в форме принципа энергетического соответствия мультиплетной теории. Применимость этого подхода не ограничивается, однако, схемами мультиплетной теории, а имеет общее значение. Он получил дальнейшее развитие и использование в работах Макишима и сотр. [19], Захтлера и Фаренфорта [20], Темкина [21], Ройтера и Голодца [22], Тамару и Танака [23] и автора [24].

В основе подхода к предвидению каталитического действия, используемого в Институте катализа, лежит предположение, что в пределах ограниченных групп катализаторов и реакций изменение энергии активного комплекса можно приближенно оценивать из величин изменения энергии отдельных связей, разрывающихся или возникающих при превращении активного комплекса. Если рассматривать протекание одной реакции на различных катализаторах, то на величину энергии активного комплекса основное влияние будет оказывать изменение энергии связей реагирующих веществ с катализатором. В этом случае можно предвидеть линейную зависимость энергии активации реакции на различных катализаторах от изменения энергии связи реактант — катализатор:

$$E = E_0 \pm \alpha q. \quad (4)$$

Знак плюс соответствует реакциям, для которых лимитирующий этап сопровождается разрывом связи реактант — катализатор, а знак минус — реакциям, лимитирующая стадия которых приводит к образованию этой связи; α — постоянная для данной реакции величина, лежащая между нулем и единицей.

Рис. 1. Изменение энергии активации двухстадийной каталитической реакции в зависимости от энергии связи реагента с катализатором.



Если рассматривать очень широкий интервал вариации энергии связи q , в пределах которого возможно изменение природы лимитирующего этапа, то зависимость E от q окажется более сложной (рис. 1) и уравнение (4) будет справедливым лишь в областях очень малых или очень больших значений q . В этом случае энергия активации реакции E с ростом q проходит через минимум, а скорость реакции соответственно через максимум. Положение максимума легко установить, если известны стадии каталитической реакции [25]. Для двухстадийной реакции $q_{\text{акт}}$ отвечает покрытию поверхности

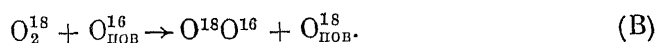
$$\Theta_{\text{акт}} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1 + \alpha_2}, \quad (5)$$

где α_1 и α_2 — постоянные уравнения (4) для стадий снятия с поверхности и посадки на поверхность реагирующего вещества.

В Институте катализа подробно исследовалась каталитическая активность катализатора реакций окисления в зависимости от величины энергии связи кислорода с катализатором. Основной трудностью при использовании этой корреляции является оценка энергии связи кислорода на поверхности катализатора в условиях реакции. Часто эта энергия оценивается из термохимических данных образования объемных окислов, что является очень грубым приближением. В наших работах сделаны попытки оценить энергию связи кислорода на поверхности по результатам исследования изотопного обмена кислорода, а также на основе прямых измерений давления кислорода над катализатором.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Для оценки энергии связи кислорода на поверхности катализаторов были использованы следующие две реакции изотопного обмена:



Реакция (A) — обмен атомами между молекулами кислорода, или гомомолекулярный обмен, реакция (B) — обмен молекулярного кислорода с кислородом окисла, или гетерообмен. Скорость каждой из этих реакций можно измерять отдельно, при условии достижения равновесия второй реакции, или совместно — по изменению концентраций в газовой фазе молекул с молекулярными весами 34 и 36, а также суммарного содержания O^{18} .

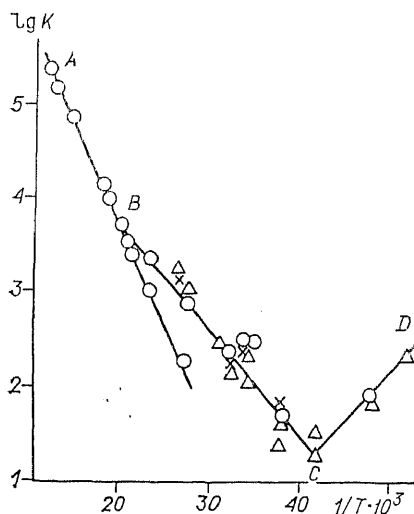


Рис. 2. Гомомолекулярный изотопный обмен кислорода на окиси гадолиния.

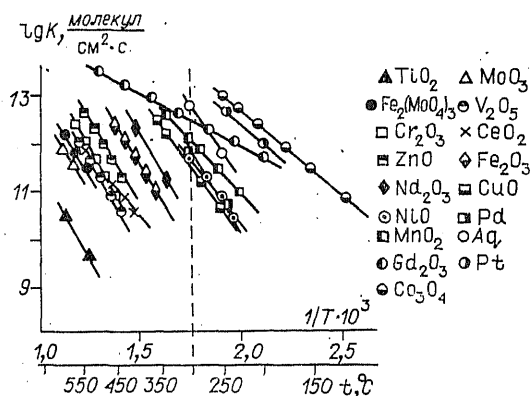


Рис. 3. Каталитическая активность различных окислов и металлов с равновесным содержанием кислорода в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода.

В случае твердых окислов реакция гетерообмена может включать как кислород поверхности, так и глубинный кислород. Эти стадии в большинстве случаев довольно четко различаются кинетически [26]. При исследовании гетерогенного каталитического процесса представляет интерес лишь обмен с поверхностными атомами кислорода, рассмотрением которого мы и ограничимся.

Скорость как гомомолекулярного, так и гетерообмена кислорода окислов существенно зависит от условий их предварительной обработки. Для многих окислов установлены два состояния, значительно различающиеся по каталитической активности в отношении изотопного обмена кислорода. Первое достигается при повышенной температуре в кислороде и отвечает равновесному содержанию кислорода в приповерхностном слое окисла. В этом состоянии окислы обладают устойчивой и хорошо воспроизводимой каталитической активностью в отношении реакции гомомолекулярного обмена, но она начинает проявляться лишь при сравнительно высоких температурах. Второе состояние обычно достигается после высокотемпературного прогрева окислов в вакууме. Оно характеризуется высокой каталитической активностью в отношении изотопного обмена даже при очень низких температурах, но эта активность неустойчива, прогрев в кислороде обычно полностью не уничтожает.

В качестве примера на рис. 2 приведены результаты исследования окиси гадолиния. Линия *BCD* отвечает активности окисла в отношении гомомолекулярного обмена кислорода после тренировки в вакууме при 700°C. Активность значительна даже при очень низких температурах. В этой области наблюдаемая энергия активации отрицательна, что свидетельствует о малой энтропии образования активного комплекса. Это, вероятно, связано со сложной конфигурацией активного комплекса. Прогрев в кислороде при температурах выше 200°C приводит к исчезновению активности при низких температурах (линия *AB*) [27].

Аналогичные результаты получены для окисей цинка [28], никеля [29], алюминия [30], лантана, самария и др. [31].

Во всех описанных случаях тренировка при высоких температурах приводит к определенным локальным химическим изменениям поверхности окисла. На этих, более или менее стабильных, образованиях и протекает реакция гомомолекулярного обмена кислорода. Кислород окисла не принимает участия в обмене. Локальные химические изменения, возникающие в ряде окислов под воздействием γ -излучения, также приводят к появлению каталитической активности в отношении гомомолекулярного обмена кислорода при низких температурах [32].

Роль этих мест в протекании реакций окисления при низких температурах пока не удалось установить. При повышенных температурах они неустойчивы. Поэтому для оценки энергии связи кислорода на поверхности катализаторов в условиях протекания реакции окисления надо использовать данные, отвечающие равновесному содержанию кислорода в приповерхностном слое окисла.

На рис. 3 представлены в координатах $\lg K - 1/T$ результаты исследования каталитической активности в отношении гомомолекулярного обмена различных окислов, предварительно прогретых в кислороде. Удельные каталитические активности, отнесенные к единице поверхности окисла, меняются в широких пределах [33]. Наибольшей активностью обладают окислы переходных металлов, содержащие ионы с частично заполненными d -оболочками. Высокой активностью обладают и окислы редкоземельных элементов. Окислы, содержащие ионы металлов с заполненными целиком f - и d -оболочками, сравнительно малоактивны.

Интересно сравнить скорость реакции гомомолекулярного обмена со скоростью обмена молекулярного кислорода с кислородом поверхности окисла. Это сопоставление затрудняется тем, что кислород поверхности многих окислов неоднороден. Так, в случае NiO , Co_3O_4 , MnO_2 и CuO наблюдается резкое падение скорости гетерообмена при степени обмена порядка нескольких процентов от количества кислорода на поверхности. Для этих окислов скорость гомомолекулярного обмена сравнивалась с максимальной, начальной скоростью изотопного обмена с кислородом поверхности катализатора. Оказалось, что почти для всех окислов, прогретых в кислороде, т. е. содержащих равновесное количество кислорода в приповерхностном слое, скорость, энергия активации и порядок по кислороду для гомомолекулярного обмена и гетерообмена близки [24]. Исключением является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которой скорость гетерообмена даже при высоких температурах значительно меньше скорости гомомолекулярного обмена [34].

Совпадение скоростей гомомолекулярного и гетерообмена позволяет заключить, что на окислах с равновесным содержанием кислорода простейшая каталитическая реакция, которой является изотопный обмен в молекулярном кислороде, протекает с участием кислорода окисла. На окислах с однородной энергией связи кислорода поверхности в реакции принимает участие весь поверхностный кислород; на окислах с неоднородно связанным кислородом — только наиболее активный, «подвижный» кислород.

Близость скоростей гетерообмена и гомомолекулярного обмена для окислов с равновесным содержанием кислорода свидетельствует о том, что форма промежуточного взаимодействия кислорода с катализатором для этих окислов совпадает с формой связи кислорода в поверхностном слое окисла или настолько к ней близка, что переходы между ними могут осуществляться с большой скоростью. Существование на поверхности других форм атомарного кислорода в этих условиях маловероятно; во вся-

Т а б л и ц а 1

Каталитическая активность металлов в отношении гомомолекулярного обмена кислорода (250°C)

Металл	Скорость гомомолекулярного обмена W , молек./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	Доля работающей поверхности ε	W/ε	Теплота адсорбции	Энергия активации обмена	Порядок реакции	Однородность кислорода на поверхности металла
				ккал/моль			
Pt	$1,8 \cdot 10^{12}$	0,03	$6 \cdot 10^{13}$	13	16 ± 2	0,5	Неоднороден
Pd *	$4,2 \cdot 10^{10}$	0,02	$2,1 \cdot 10^{12}$	—	30 ± 3	0,3	Резко неоднороден
Ag	$2,4 \cdot 10^{11}$	1	$2,4 \cdot 10^{11}$	13	31 ± 2	0,3	Однороден

* Металл окисленный.

ком случае, скорость образования такой формы должна быть существенно меньше скорости связывания кислорода в поверхностном слое окисла, так как в противном случае обмен в молекулярном кислороде осуществлялся бы через эту форму и его скорость была бы выше скорости обмена с кислородом окисла.

Это позволяет заключить, что каталитическая активность в отношении гомомолекулярного изотопного обмена кислорода может служить характеристикой энергии связи и реакционной способности кислорода поверхности окислов с равновесным содержанием кислорода.

Кислородный изотопный обмен может быть использован для характеристики связи кислорода на поверхности катализаторов также и в случае металлов. В Институте катализа исследовался гомомолекулярный обмен и обмен с сорбированным кислородом на пленках платины [35], серебра [36], палладия, никеля и золота [37].

Сопоставление активностей и кинетических характеристик гомомолекулярного обмена на различных металлах при 250°C приведено в табл. 1.

Удельная каталитическая активность металлов снижается в следующей последовательности: Pt > Ag > Pd > Au.

Если сравнивать активность участков поверхности, на которых преимущественно протекает гомомолекулярный обмен, то серебро и палладий меняются местами.

Для пленок золота не удалось обнаружить заметной каталитической активности в отношении гомомолекулярного обмена кислорода при 350 и 400°C.

На свежеприготовленной пленке никеля гомомолекулярный обмен протекает с очень большой скоростью (при 23°C $4,2 \cdot 10^{13}$ молек./((см²·с)), но с увеличением времени воздействия кислорода активность никеля резко падает по экспоненциальному закону. Интересно отметить, что начальная каталитическая активность никеля на несколько порядков превышает активность платины и даже после поглощения значительных количеств кислорода остается выше активности закиси никеля.

Исследование изотопного обмена с кислородом, сорбированным металлами, показало, что на серебре энергия связи кислорода постоянна для всей поверхности, для платины же и палладия она меняется весьма значительно. Во всех случаях скорость гомомолекулярного обмена близка к начальной скорости изотопного обмена с сорбированным кислородом.

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕГО ДАВЛЕНИЯ

Литературные данные по давлению кислорода окислов относятся обычно к области фазовых превращений. Для оценки же теплот связи кислорода на поверхности окисных катализаторов необходимо определение температурной зависимости давления кислорода в бивариантной области, в которой удаление кислорода еще не приводит к появлению новой фазы. Измерения в этой области связаны с определенными трудностями. Важнейшая из них заключается в невозможности фиксации исходного состояния окисла определенного стехиометрического состава. Тренировка с целью удаления загрязнений обычно приводит к существенному изменению содержания кислорода в приповерхностном слое окисла.

Мы попытались смягчить эти трудности путем стандартизации условий тренировки и применения омегатронной лампы для измерения давления кислорода. Используемая установка позволяла измерять давление кислорода над окислами в интервале от 10^{-4} до 10^{-1} мм рт. ст. путем натекания через калиброванные капилляры в объем, соединенный с омегатроном.

Перед измерениями навеска окисла тренировалась в вакууме (10^{-9} мм рт. ст.) при 500°C в течение 4 ч и затем выдерживалась при этой температуре в кислороде при давлении 10 мм рт. ст. 2 ч для достижения равновесного содержания кислорода. После охлаждения до 50°C производилась откачка кислорода в течение 1 ч. Состояние образцов окислов после такой обработки принималось за стандартное. При этом образец мог содержать некоторое количество хемосорбированного кислорода при одновременном нарушении стехиометрии в приповерхностном слое или даже во всем объеме окисла. Для всех окислов стандартное состояние хорошо воспроизводилось.

После достижения стандартного состояния производилось измерение равновесных давлений кислорода при различных температурах. Достижение равновесия подтверждалось воспроизводимостью измеряемых давлений при повышении и понижении температуры. По окончании первой серии измерений давления кислорода, отвечающей стандартному состоянию образца, из него удалялось количество кислорода путем многократного соединения с эвакуированной колбой известного объема и вновь измерялись равновесные давления при различных температурах.

Т а б л и ц а 2

Энергия связи кислорода (ккал/моль) на поверхности окислов

Окисел	В стандартном состоянии	После удаления кислорода, % от монослоя			Окисел	В стандартном состоянии	После удаления кислорода, % от монослоя		
		1	3	5			1	3	5
Co_3O_4	17	23	34	41	Cr_2O_3	26	26	26	37
NiO	20	24	32	36	Fe_2O_3	34	35	36	—
CuO	19	21	28	34	V_2O_5	43	52	—	—
MnO_2	20	30	—	—	ZnO	54	60	—	—

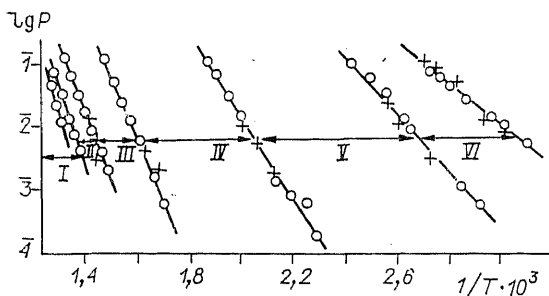


Рис. 4. Зависимость давления кислорода над Co_3O_4 от температуры.

Цифры между кривыми соответствуют общему количеству удаленного кислорода в процентах от монослоя: I — 0,37; II — 1,54; III — 5,8; IV — 9,1; V — 12; VI — 13,6.

В качестве примера на рис. 4 приведены результаты измерений для Co_3O_4 . Наклон прямых на графике $\lg P - \frac{1}{T}$ позволяет вычислить теплоты десорбции кислорода при различном содержании кислорода в приповерхностном слое окисла. На рис. 5 приведены найденные таким способом теплоты десорбции кислорода для Co_3O_4 в зависимости от количества удаленного кислорода, исходя из стандартного состояния. Соответствующая кривая распределения десорбции представлена на рис. 6. В табл. 2 представлены результаты определения энергий связи кислорода на поверхности ряда окислов элементов 4-го периода.

Для первых четырех окислов, приведенных в этой таблице, начальные энергии связи кислорода невелики (17—20 ккал/моль), но они быстро возрастают по мере удаления кислорода из окисла. Для окисей хрома

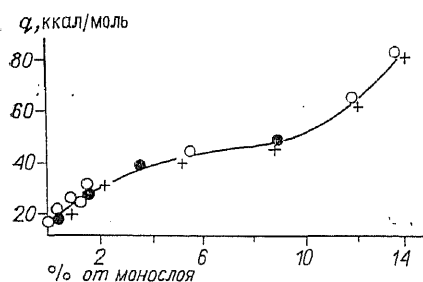


Рис. 5. Изменение энергии связи кислорода на поверхности Co_3O_4 в зависимости от количества удаленного кислорода.

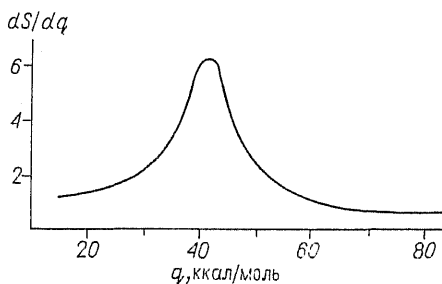


Рис. 6. Функция распределения энергии связи кислорода для Co_3O_4 .

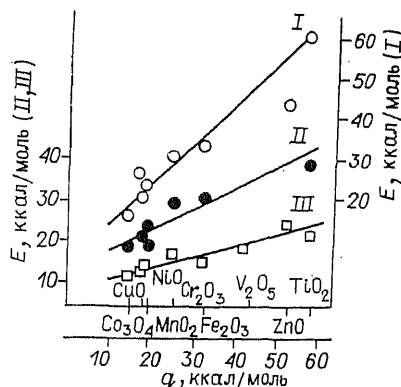
и железа начальные энергии связи кислорода выше, но сравнительно мало меняются при удалении кислорода. Для пятиоксида ванадия и окиси цинка энергии связи кислорода значительно выше.

Для всех окислов энергии связи кислорода монотонно возрастают с увеличением количества удаленного кислорода, приближаясь к теплоте диссоциации при образовании новой фазы.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ КИСЛОРОДА И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ОКИСЛОВ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Интересно сопоставить найденные с помощью рассмотренного выше метода энергии связи кислорода с каталитической активностью окислов в отношении реакций окисления. Наиболее надежно это может быть сдела-

Рис. 7. Энергия активации реакций гомомолекулярного обмена кислорода (I), окисления метана (II) и окисления водорода (III) в зависимости от энергии связи кислорода для окислов элементов 4-го периода.



но для реакций гомомолекулярного обмена кислорода [33], окисления водорода [38] и окисления метана [39], подробно исследованных на тех же окислах, для которых выполнены измерения давления. Экстраполяция данных по давлению кислорода показывает, что в условиях проведения этих реакций содержание кислорода в окислах близко к стандартному состоянию. Поэтому для сопоставления с энергиями активации каталитических реакций должны быть взяты самые низкие значения энергии связи кислорода, отвечающие стандартному состоянию.

Как видно из рис. 7, корреляция между энергиями активации указанных реакций и энергией связи кислорода отвечает уравнению:

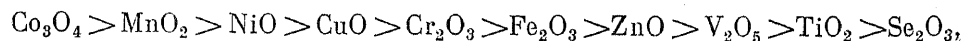
$$E = E_0 + \alpha q.$$

Для реакций гомомолекулярного обмена кислорода, окисления метана и окисления водорода коэффициент α соответственно равен 0,9; 0,5 и 0,3.

Положительное значение α свидетельствует о том, что лимитирующий этап всех этих реакций связан с разрывом связи кислород — катализатор. Численное значение коэффициента α зависит от полноты разрыва этой связи в активном комплексе.

Аналогичные результаты получаются и при сопоставлении с энергией связи кислорода логарифмов скорости некоторых реакций (окисление СО, окисление пропилена), используя литературные данные.

В отношении рассмотренных реакций каталитическая активность окислов уменьшается в следующей последовательности:



совпадающей с последовательностью увеличения энергии связи кислорода на поверхности окисла.

Эта простая корреляция не может претендовать на универсальность, так как энергия активного комплекса лимитирующей стадии реакции окисления зависит не только от энергии связи кислорода с катализатором. Во многих случаях существенное значение могут иметь и энергии связей с катализатором других участников реакции. Поскольку их изменение в ряду катализаторов не обязательно симбатно с изменением энергии связи кислорода, то это может приводить к существенным искажениям приведенной последовательности активности окислов.

Для более точного предвидения каталитического действия необходимо изучить закономерности изменений и других связей активного комплекса в ряду окислов.

Источником отклонений может служить также и изменение содержания кислорода в поверхностном слое катализатора в условиях протекания реакции. Стационарное содержание кислорода в поверхностном слое при протекании реакции окисления всегда ниже, чем в условиях гомомолекулярного обмена, и энергия его связи соответственно выше. При высоких концентрациях окисляемого вещества эти различия могут быть значительными.

Дополнительные трудности возникают при установлении корреляции между каталитическими свойствами и реакционной способностью поверхностного кислорода в случае сложных реакций окисления, когда выход желаемого продукта определяется соотношением скоростей ряда параллельных и последовательных реакций.

Так, например, для реакции окисления метанола общая скорость окисления метанола меняется в ряду окислов элементов 4-го периода в соответствии с приведенной выше последовательностью. Выход же промежуточного продукта окисления — формальдегида — меняется в обратном направлении, т. е. возрастает с увеличением энергии связи кислорода на поверхности катализаторов.

Таким образом, для получения промежуточных продуктов окисления энергия связи кислорода на поверхности катализатора должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить требуемую скорость окисления исходного вещества, но вместе с тем и достаточно высокой для того, чтобы не происходило дальнейшего окисления ценных продуктов неполного окисления.

Изложенные закономерности могут быть полезны при изыскании и усовершенствовании катализаторов окисления, так как указывают пути возможных вариаций состава катализаторов с целью регулирования каталитических свойств путем изменения энергии кислорода.

Метод корреляции каталитической активности и энергии определенных связей с катализатором, образующихся или разрушающихся в процессе каталитической реакции, по-видимому, может оказаться плодотворным при обобщении экспериментальных данных и для других каталитических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках.— М.: Физматгиз.— 1960.
2. Hauffe K.//Advances in Catal.— 1957.— V. 9.— P. 187—203.
3. Кейер Н. П. Дис. ... докт. хим. наук.— И.: ИФХ АН СССР, 1959.
4. Chou H., Prater C. D.//Disc. Faraday Soc.— 1966.— N 41.— P. 380—393.
5. Кучаев В. Л., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1960.— Т. 1, № 3.— С. 356—364.
6. Морозова И. Д., Поповский В. В.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3, № 3.— С. 439—444.
7. Черкашин А. Е., Вилесов Ф. И.//Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.— Новосибирск, 1965.— Т. 1.— С. 192—211.
8. Кейер Н. П., Куцева Л. Н.//Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук.— 1959.— № 5.— С. 797—805.
9. Сазонова И. С., Кейер Н. П.//Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 3.— С. 448—456.
10. Кейер Н. П., Михайлова И. Л., Сазонова И. С.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 6.— С. 1086—1094.
11. Cimino A., Schiavello M., Stone F. S.//Disc. Faraday Soc.— 1966.— N 41.— P. 350—361.

12. Кейер Н. П., Куцева Л. Н.//Докл. АН СССР.— 1957.— Т. 117, № 2.— С. 259—262.
13. Боресков Г. К.//Докл. АН СССР.— 1959.— Т. 127, № 3.— С. 591—594.
14. Темкин М. И.//Журн. физ. химии.— 1940.— Т. 14, № 9/10.— С. 1153—1158; 1941.— Т. 15, № 3.— С. 296—332.
15. Михеева Э. П., Кейер Н. П.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 4.— С. 748—750.
16. Кейер Н. П., Михеева Э. П., Усольцева Л. М.//Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 5.— С. 1199.
17. Сазонова И. С., Хохлова Т. П., Сушенцева Г. М., Кейер Н. П.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3, № 5.— С. 751—760.
18. Баландин А. А.//Журн. общ. химии.— 1946.— Т. 16, № 6.— С. 793—804; Мультиплетная теория катализа.— М.: Изд-во МГУ, 1964.— Ч. 2.
19. Makishima S., Yoneda Y., Saito Y.//Actes II congress International de catalyse.— Paris, 1961.— Т. 1.— Р. 617—644.
20. Sachler W., Fahrenfort J.//Actes II congress International de catalyse.— Paris, 1961.— Т. 1.— Р. 831—864.
21. Темкин М. И.//Журн. физ. химии.— 1957.— Т. 31, № 1.— С. 3—26.
22. Голодец Г. И., Ройтер В. А.//Укр. хим. журн.— 1963.— Т. 29, № 7.— С. 667—685.
23. Tanaka K., Tamari K.//J. Catal.— 1963.— V. 2, № 5.— Р. 366—370.
24. Боресков Г. К., Дзисяк А. П., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 3.— С. 388—394.
25. Boreskov G. K.//Disc. Faraday Soc.— 1966.— N 41.— Р. 263—276.
26. Boreskov G. K.//Advances in Catal.— 1964.— V. 15.— Р. 285—339.
27. Сазонов Л. А., Соколовский В. Д., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1966.— Т. 7, № 2.— С. 284—288.
28. Боресков Г. К., Горгорак В. И., Касаткина Л. А.//Докл. АН СССР.— 1963.— Т. 150, № 3.— С. 570—573.
29. Горгорак В. И., Боресков Г. К., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1966.— Т. 7, № 2.— С. 266—272.
30. Боресков Г. К., Музыкантов В. С., Поповский В. В., Гольдштейн Н. Д.//Докл. АН СССР.— 1964.— Т. 159, № 6.— С. 1354—1356.
31. Соколовский В. Д., Сазонов В. А., Боресков Г. К.//Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.— Новосибирск, 1965.— Т. 1.— С. 151—158.
32. Мищенко Ю. А., Боресков Г. К., Горгорак В. И.//Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 1.— С. 179—180.
33. Дзисяк А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3, № 1.— С. 84—90.
34. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. и др.//Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.— Новосибирск, 1965.— Т. 1.— С. 159—172.
35. Хасин А. В., Боресков Г. К.//Докл. АН СССР.— 1963.— Т. 152, № 6.— С. 1387—1390.
36. Боресков Г. К., Хасин А. В., Старостина Т. С.//Докл. АН СССР.— 1965.— Т. 164, № 3.— С. 606—609.
37. Хасин А. В., Боресков Г. К., Старостина Т. С.//Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.— Новосибирск, 1965.— Т. 1.— С. 342—366.
38. Поповский В. В., Боресков Г. К.//Проблемы кинетики и катализа.— М., 1960.— Т. 10.— С. 67—72.
39. Андрушкевич Т. В., Боресков Г. К., Поповский В. В.//Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 5.— С. 860—863.

6. УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

[Теоретические проблемы катализа:
Сборник научных трудов.— Новосибирск, 1977.— С. 113—133]

Каталитическая активность металлов, так же как и других твердых катализаторов, определяется их химическим составом и структурой. Под структурой следует понимать размер кристаллов, индексы поверхностных

граней и наличие разного рода дислокаций, нарушений правильного расположения атомов в кристаллической решетке.

Относительное значение указанных двух факторов для каталитической активности явилось предметом длительной дискуссии. На ранних стадиях развития теории гетерогенного катализа его химическая природа подвергалась сомнению. В результате развитие теории катализа на химической основе задержалось, и вместо него выдвигались предположения о решающей роли различных физических свойств твердых катализаторов. Лишь после того как была доказана невозможность протекания реакций гетерогенного катализа с промежуточными фазовыми превращениями катализатора и введены представления о поверхностном химическом взаимодействии, хемосорбции, стал возможным правильный химический подход к явлениям гетерогенного катализа. В настоящее время общим признанием пользуется представление о том, что в основе гетерогенного катализа лежит промежуточное, поверхностное химическое взаимодействие реагирующих веществ с катализатором. Тем не менее последние отрицательного отношения к химическому подходу сохранилось.

Широко известная мультиплетная теория катализа, выдвинутая А. А. Баландиным [1] в 1929 г., связывает каталитическое действие с геометрическим соответствием, под которым понималось соответствие между кристаллографическими параметрами катализатора и расстояниями между отдельными атомами в молекулах реагирующих веществ. Этот подход несомненно содержит рациональное зерно, во многих реакциях геометрическое соответствие оказывается нужным, но оно не является определяющим. Так, при одинаковых кристаллографических параметрах металлических меди и никеля их каталитические активности в отношении реакции гидрирования бензола различаются очень резко, активность меди на много порядков ниже активности никеля. Отсюда можно заключить, что химические свойства, связанные с электронной структурой, а не параметры кристаллической решетки являются определяющими для проявления каталитических свойств. Это стало ясно и автору мультиплетной теории, который в 1940 г. дополнил ее очень важным принципом энергетического соответствия, характеризующим особенности промежуточного химического воздействия [2]. Эта глубокая идея используется и в современных представлениях о механизме катализа. К сожалению, А. А. Баландин стремился использовать ее в основном для поддержания старых форм мультиплетной теории, что очень ограничило ее возможности.

Тем не менее представление об оптимальной энергии связи реагентов с катализатором в более широком смысле, не ограниченном рамками мультиплетной теории, сохранилось в теории катализа и является сейчас основным подходом к предвидению каталитического действия [3].

Следующим важным подходом к учету возможного влияния структуры на активность твердых катализаторов явилось представление о неоднородности поверхности твердых катализаторов. Эти взгляды были высказаны еще в середине 20-х годов Констеблем [5] и немного позже Тэйлором [4], введшим понятие о каталитически активных центрах поверхности твердых катализаторов. Неоднородность поверхности многих твердых катализаторов была в дальнейшем доказана экспериментально и даже охарактеризована количественно с помощью селективного отравления, метода меченых атомов, адсорбционной калориметрии и др. К сожалению, эти правильные и полезные представления о неоднородности поверхности катализаторов в дальнейшем получили одностороннее развитие. Особенности структуры и структурные наруше-

ния стали рассматриваться как основной самодовлеющий фактор, определяющий проявление каталитических свойств. В этот период появились мнения, что каталитическими свойствами обладают лишь определенные кристаллографические элементы — ребра или углы кристаллов каталитически активных веществ (Шваб и Шмидт) — или определенные нарушения нормальной кристаллической структуры.

С. З. Рогинский [6] в выдвинутой им «теории пересыщения» предположил, что для получения активного катализатора надо создавать на поверхности всякого рода нарушения и чем богаче эти места свободной энергией, тем большей каталитической активностью они должны обладать. В результате все внимание стало уделяться этим предполагаемым активным структурам, и химические свойства отошли на второй план.

К этой группе структурных увлечений надо отнести и «теорию ансамблей» Н. И. Кобозева [7], полагавшего, что каталитической активностью обладают лишь аморфные образования, состоящие из одного или нескольких атомов каталитически активного вещества (ансамбли), располагающиеся на поверхности носителей или кристаллов того же вещества. Поверхность же кристаллов, согласно этой теории, в каталитическом отношении совершенно инертна.

После разработки надежных методов определения поверхности твердых катализаторов появилась возможность экспериментальной проверки указанных выше представлений о роли структурных нарушений. С этой целью в течение ряда лет, начиная с 1945 г., в нашей лаборатории в Физико-химическом институте им. Карпова в Москве проводились исследования многих катализаторов в отношении различных реакций. Измерение каталитической активности осуществлялось безградиентным методом, и особое внимание уделялось исключению влияния диффузионных процессов и температурной неоднородности, а также достижению катализатором стационарного состояния под воздействием реакционной смеси. Обобщение полученных результатов [8] позволило заключить, что при неизменности химического состава каталитическая активность единицы доступной поверхности, названная нами удельной каталитической активностью, для ряда металлических и окисных катализаторов приблизительно постоянна при значительной вариации величины поверхности, размера кристаллитов и условий приготовления. В свете господствовавших в то время представлений этот результат оказался неожиданным. Мы объяснили его тем, что под воздействием реакционной системы катализаторы приходят в одинаковое стационарное состояние независимо от исходного состояния поверхности, определяемого условиями приготовления и предварительной обработки.

В дальнейшем появилось большое число работ по влиянию различных факторов на удельную каталитическую активность металлов, результаты которых обобщены в ряде обзоров [9—12]. Они в основном подтверждают сделанные выше выводы; при постоянном химическом составе удельная каталитическая активность при широкой вариации условий приготовления и термической обработки меняется незначительно, не более чем в 2—3 раза, обычно много меньше. Однако были обнаружены и значительные отклонения от правила приблизительного постоянства УКА. Так, Будар [13], исследуя зависимость УКА металлов от их дисперсности для некоторых реакций, которые он назвал «структурно-чувствительными», обнаружил изменения на два порядка. К числу таких реакций принадлежат гидрогенолиз и скелетная изомеризация. В большинстве случаев наблюдался рост УКА с уменьшением размера кристаллитов, но известны и

обратные зависимости, а также и прохождение УКА через максимум при изменении размера кристаллитов катализатора.

В связи с этим представляло интерес проанализировать возможные причины наблюдаемых различий. Границы возможных изменений УКА металлов вследствие различий структуры очень важны для теории приготовления катализаторов.

Я ограничусь обсуждением влияния на каталитические свойства двух структурных факторов — индекса граней и размера кристаллов.

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАНЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ИНДЕКСАМИ

Уже при первой формулировке правила приблизительного постоянства УКА в качестве одной из возможных причин отклонений указывалось на различие УКА разных граней. Различие каталитических свойств граней с разными индексами естественно ожидать вследствие разницы атомных плотностей, свободных поверхностных энергий, работы выхода и других характеристик. Начиная с работ Гуэйтмея [14], опубликованных в 1948 г., появилось большое число экспериментальных исследований каталитической активности различных граней металлических кристаллов, показавших, что в некоторых случаях она меняется в несколько раз. Новые экспериментальные возможности последних лет позволили более детально исследовать этот вопрос.

Я приведу некоторые результаты, полученные в Институте катализа Савченко, Дадаеком и Ивановым для граней (110), (100) и (111) монокристалла никеля. На рис. 1 представлены скорости хемосорбции кислорода на этих гранях при 300 К. На осях отложены: экспозиция в лэнгмюрах (торр·с·10⁻⁶) и интенсивность Оже-сигнала кислорода, пропорциональная его концентрации на поверхности. Для грани (100) скорость хемосорбции в несколько раз ниже, чем для остальных граней.

На рис. 2 для тех же граней никеля представлены коэффициенты прилипания при 295 К в зависимости от степени покрытия поверхности

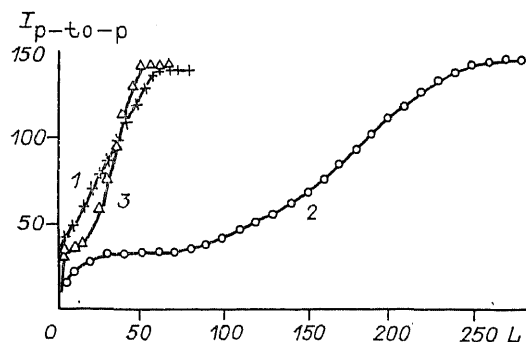


Рис. 1. Адсорбция кислорода на никеле при 300 К. L — экспозиция в лэнгмюрах; I_{p-to-p} — интенсивность сигнала Оже; 1 — Ni (110); 2 — Ni (100); 3 — Ni (111).

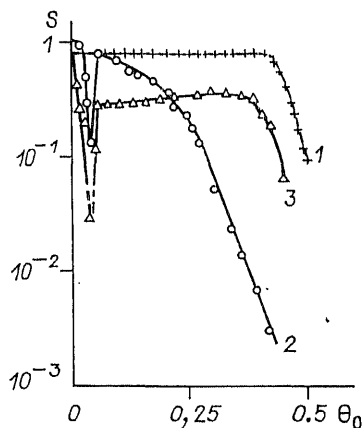


Рис. 2. Зависимость коэффициента прилипания кислорода на никеле от степени заполнения Θ_0 . Усл. обозн. см. рис. 1.

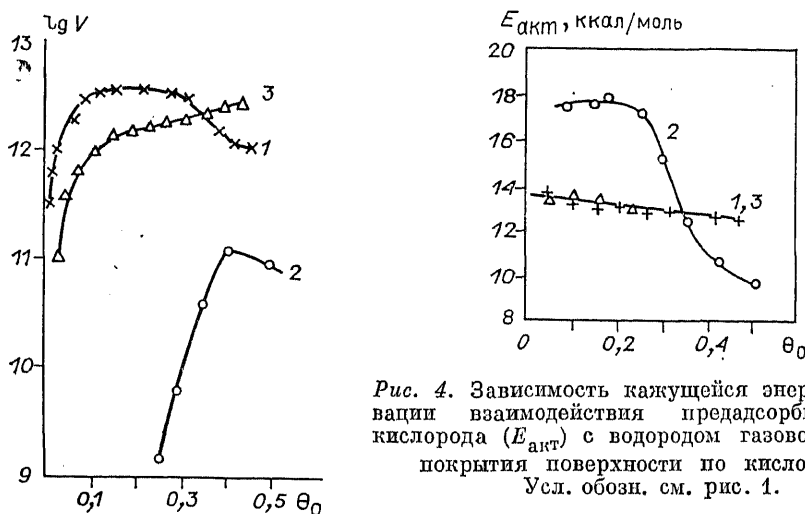


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости взаимодействия (V) преадсорбированного кислорода с водородом газовой фазы от покрытия поверхности по кислороду (θ_0). Усл. обозн. см. рис. 1.

кислородом. Различия в свойствах граней проявляются очень резко как при малых, так и при высоких степенях заполнения.

Еще большие различия наблюдаются для скоростей взаимодействия водорода газовой фазы с преадсорбированным кислородом (рис. 3). По осям отложены степень покрытия поверхности преадсорбированным кислородом и скорость взаимодействия в логарифмической шкале. Последняя вычислялась по изменению высоты пиков сигналов Оже. При малых степенях покрытия скорость взаимодействия на грани (100) почти на четыре порядка меньше, чем на других гранях. С увеличением покрытия разница в скоростях взаимодействия уменьшается.

На рис. 4 представлены значения энергии активации рассмотренной выше реакции на различных гранях. В соответствии с данными для скорости взаимодействия энергия активации для грани (100) при малой степени покрытия много выше, чем для других граней.

Возможность значительного влияния структуры на УКА вытекает из обширных исследований Саморджи и сотр. [15] свойств ступенчатых или высокоиндексных граней. Исследуя отдельные грани монокристаллов, Саморджи нашел, что образование ступенек является определяющим фактором для каталитической активности. Экспериментально установлено, что число атомных ступенек определяет активность граней платины в отношении диссоциативной хемосорбции водорода и других двухатомных молекул с большой энергией связи и каталитическую активность в отношении реакций дегидрирования, гидрогенолиза и изомеризации углеводородов. Образующие ступеньку атомы металла отличаются друг от друга координацией и характером связей с соседними атомами. В результате этого меняется и характер их взаимодействия с атомами реагирующих веществ, что может менять как скорость, так и направление каталитической реакции.

На основании этих результатов можно было бы предположить, что вариация индекса граней кристаллов металла открывает путь к усовершенствованию промышленных катализаторов. В действительности ситуа-

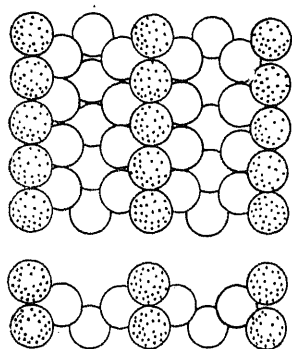


Рис. 5. Микрофасетирование грани (110) иридия плоскостью (111).

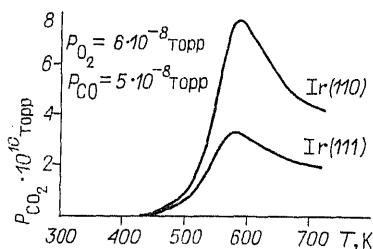


Рис. 6. Скорости окисления СО на гранях (110) и (111) иридия.

дия осложняется недостаточной устойчивостью многих поверхностных структур в условиях проведения каталитической реакции.

С помощью дифракции медленных электронов было установлено, что в некоторых случаях строение поверхности граней может отличаться от расположения атомов в объеме; поверхностный слой атомов менее плотных граней перестраивается, имитируя более плотные. Это осуществляется путем смещения атомов или фасетирования (рис. 5). В тех случаях, когда чистая поверхность граней не реконструируется, сохраняет объемную структуру, она может подвергаться реконструкции в результате хемосорбции. Так, хемосорбция кислорода на гранях (110) Ni и (100) Ni, вероятно, протекает с реконструкцией при образовании структур (2×1) и $C(2 \times 2)$.

Реконструкция осуществляется в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии и должна приводить к выравниванию поверхностных свойств всех граней. Это и является причиной малых различий в значениях УКА в большинстве исследований металлических катализаторов. Так, на гранях (111) и (110) иридия энергии активации и значения констант скорости реакции окисления СО близки (рис. 6).

Реконструкцией, вероятно, можно объяснить и отсутствие различий в значениях УКА граней (111), (100) и (110) палладия в отношении реакции окисления СО в работе Эртла и Коха [16].

Под влиянием реакционной смеси структура поверхности металлических катализаторов подвергается изменениям в направлении достижения стационарного состояния, которому отвечает минимум свободной поверхностной энергии. В этом стационарном состоянии доли участков различной структуры постоянны независимо от их начальной концентрации, которая может меняться в широких пределах в зависимости от условий приготовления.

Таким образом, существующее различие в каталитических свойствах различных граней металлов практически не может быть использовано из-за трудности приготовления стабильных катализаторов с преимущественным развитием определенных граней, свободная поверхностная энергия которых выше, чем у наиболее устойчивой структуры. Этот путь нельзя, однако, считать полностью исключенным. Можно назвать две возможности его реализации. Первая — это осуществление каталитической реакции при низкой температуре, когда процессы реконструкции структуры поверхности протекают очень медленно и каталитически активные, но не-

устойчивые структуры могут сохраняться длительное время. Вторая возможность — искусственная стабилизация каталитически активных граней путем введения добавок. Так, например, Мак-Керрел нашел, что при адсорбции серы на грани никеля (111) свободная поверхностная энергия меняется так, что более устойчивой становится грань (100). Я полагаю, что этот очень интересный путь может привести в ряде случаев к существенному повышению активности и, что особенно важно, селективности металлических катализаторов.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ НА УКА МЕТАЛЛОВ

Это проблема представляет не только теоретический, но и большой практический интерес, и ей было посвящено большое число исследований.

Изменение УКА в зависимости от размера кристаллов металла может быть обусловлено:

- а) изменением доли различных кристаллографических мест, обладающих разной каталитической активностью;
- б) зависимостью коллективных электронных свойств металлических кристаллов от их размеров.

Влияние первого фактора может проявиться заметным образом в том случае, если атомы металла определенных кристаллографических элементов (углы, ребра и т. п.) значительно превосходят по каталитической активности атомы металла на плоских гранях. На рис. 7 приведены ожидаемые изменения УКА для кристаллов уменьшающегося размера от 1000 атомных расстояний для случая, когда активность атомов на ребрах в m раз превосходит активность атомов граней. Заметное изменение УКА возможно при различии каталитической активности на два порядка или при переходе к очень малым кристаллам, размера около 10 атомных расстояний.

Возможное влияние второго фактора трудно оценить количественно. С уменьшением кристалла металла увеличивается доля свободной поверхностной энергии и, кроме того, возрастает величина свободной поверхностной энергии на единицу поверхности. Известно, что для очень малых кристаллов возрастает давление пара, снижается температура плавления, изменяется работа выхода электрона. Можно ожидать, что для очень малых кристаллов изменится и энергия хемосорбционных связей (скорее всего в сторону увеличения), что может привести как к увеличению, так и к уменьшению УКА.

В настоящее время опубликовано большое число исследований по влиянию величины кристаллов на УКА. Результаты этих исследований не всегда совпадают, что связано с трудностями избежать искажений, связанных с диффузией, неизотермичностью и загрязнением поверхности. Тем не менее из них можно с достаточной уверенностью заключить, что в области размеров более 5 нм не наблюдается значительных изменений УКА. Отсюда можно было бы сделать вывод, что атомы металла в различных кристаллографических местах не отличаются очень сильно по своей каталитической активности. Более вероятным представляется, однако, что с уменьшением размеров кристаллов не сохраняется их геометрическое подобие. Действительно, на гранях крупных кристаллов наблюдаются ступеньки, увеличивающие число атомов в особых кристаллографических местах, в результате чего доля различных по структуре участков поверхности заметным образом не меняется.

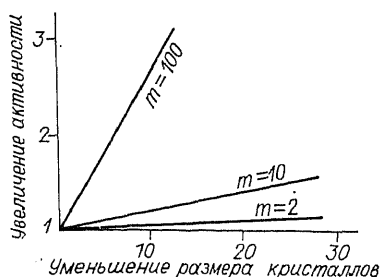


Рис. 7. Ожидаемое увеличение активности при уменьшении размера кристалла, если УКА ребер в m раз меньше УКА граней.

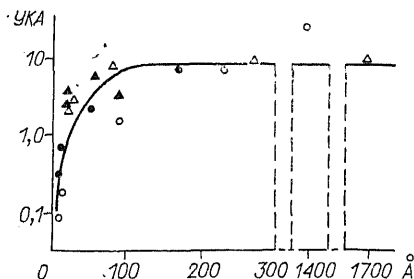


Рис. 8. УКА платины на $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отношении реакции окисления водорода в зависимости от размера кристаллов.

Дальнейшее уменьшение размера кристаллов приводит в ряде случаев к более отчетливым эффектам. Необходимо, однако, подчеркнуть, что металлы столь высокой дисперсности неустойчивы и легко рекристаллизуются. Для повышения стабильности их наносят на различные носители, и именно в такой форме они используются для теоретических исследований и в промышленности. Но стабилизирующее действие носителей обусловлено их определенным химическим взаимодействием с металлом, проявляющимся в тем большей степени, чем дисперснее металл. Это означает, что каталитические свойства таких катализаторов уже не определяются только металлом, а должны относиться ко всей химической системе металл — носитель и зависеть от природы носителя и характера его взаимодействия с металлом. Другими словами, дисперсные металлы на носителях должны рассматриваться как сложные системы, и их изучение не может однозначно характеризовать влияние дисперсности металла на его УКА.

В большинстве обзоров отмечается с некоторым удивлением, что случаев заметной зависимости УКА от размера кристаллов установлено немного. Наиболее убедительные исследования по изменению селективности. Так, Будар и др. [13] показали, что прокаливание платинового катализатора на угле, незначительно изменяя УКА изомеризации неопентана, более чем на два порядка уменьшает УКА в отношении его гидрогенолиза. В дальнейшем появился ряд наблюдений, указывающих на уменьшение УКА металлов при увеличении размера кристаллов в отношении реакций, связанных с разрывом межатомных связей. Имеются данные и о противоположном влиянии дисперсности. Так, тот же Будар с сотр. [17, 18] в результате весьма тщательного исследования показал, что УКА железа на окиси магния возрастает с ростом размера кристаллов. В реакции гидрогенолиза этана был обнаружен максимум УКА родия, нанесенного на силикагель, при 2 нм с резким падением при уменьшении размера кристаллов и с более пологим уменьшением при их росте [19]. Для объяснения найденных зависимостей высказывались определенные предположения о строении активных участков поверхности металлов. Так, особое значение приписывается атомам с семью соседними для синтеза аммиака на железе, доля которых возрастает с увеличением размера кристаллов [20], неплоским группам из пяти атомов, образующимся на стыке граней (100) и (111), число которых достигает максимума в области кристаллов малого размера [21], и т. д. Эти предположения требуют дальнейших экспериментальных подтверждений, тем более что изменение

УКА в этих системах должно сильно зависеть от коллективных электронных свойств и взаимодействия с носителем.

Наибольший интерес представляет накопление экспериментальных данных об УКА кристаллов минимального размера — 1—2 нм. С целью достижения высокой дисперсности металла мы использовали метод нанесения в форме металлоорганических соединений, разработанный в Институте катализа Ю. И. Ермаковым и сотр. В исследовании, выполненном О. И. Кимхай, Б. Н. Кузнецовым, Н. А. Пашковской и Э. М. Мороз, платина наносилась на $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем обработки раствором бис- π -металлилплатины в пентане без контакта с воздухом. Параллельно на тот же носитель платина наносилась из раствора платинохлористоводородной кислоты. Для вариации дисперсности образцы подвергались прогреву в токе водорода при 500—1050°C или в токе воздуха при 400—900°C. Измерение поверхности платины проводилось по адсорбции кислорода и методом водородного титрования. Оба метода дали совпадающие результаты. Нанесение платины через π -аллильный комплекс позволило получить более дисперсные и стабильные образцы. Каталитическая активность в отношении реакции окисления водорода измерялась в проточно-циркуляционной установке с хроматографическим анализом при атмосферном давлении в избытке кислорода. Путем подбора крупности зерен и разбавления инертным материалом было исключено влияние внутренней диффузии и изменений температуры в слое катализатора. На рис. 8 представлены найденные зависимости УКА от размера кристаллов платины. Несмотря на некоторый разброс точек, связанный с ошибками в определении поверхности и возможным влиянием загрязнений, можно установить, что для кристаллитов, больших 5 нм, значения УКА изменяются незначительно, но с некоторой тенденцией к уменьшению УКА с увеличением дисперсности. При дальнейшем уменьшении размера кристаллов платины в области 1,2—2 нм наблюдается резкое падение УКА, более чем на порядок.

Этот результат можно было бы объяснить особой активностью определенных полиатомных участков поверхности кристаллов платины, концентрация которых быстро снижается с ростом дисперсности, либо изменением электронных свойств малых кристаллов металла, приводящим к изменению энергии хемосорбции, либо перегревом крупных кристаллов платины, увеличивающим скорость реакции, и т. д. Для проверки справедливости этих объяснений мы провели аналогичное исследование, но заменив носитель $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ на силикагель. В этом случае оказалось, что УКА платины постоянна при уменьшении размера кристаллов до 1,5 нм. Этот результат позволяет предположить, что уменьшение УКА платины, нанесенной на $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, с уменьшением размера кристаллов вызывается специфическим взаимодействием платины с носителем, сказывающимся на свойствах малых кристаллов. Выяснение природы этого взаимодействия требует дальнейших исследований.

Следующим примером являются результаты исследования каталитической активности никеля в зависимости от размера кристаллов в отношении реакции гидрогенолиза этана. Для достижения высокой дисперсности никель наносился на силикагель и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем взаимодействия с $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ и последующим восстановлением при температурах от 400 до 800°C. Для сравнения один из образцов на силикагеле был приготовлен пропиткой раствором азотнокислого никеля. Поверхность никеля измерялась по хемосорбции кислорода, и дисперсность характеризовалась отношением числа хемосорбированных атомов кислорода к суммарному числу атомов никеля в катализаторе (O/Ni). Размер кристаллов никеля ме-

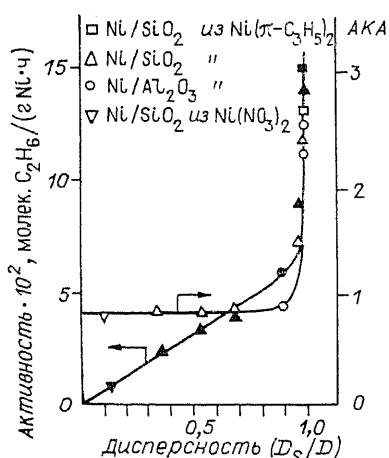


Рис. 9. Удельная и атомная каталитическая активность никеля на носителях в зависимости от дисперсности.

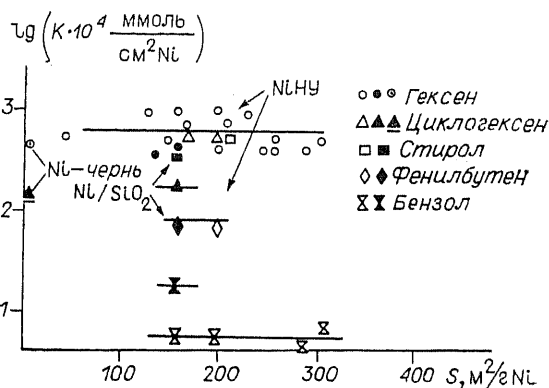
Этот рост, вероятно, связан с малых кристаллов никеля [22].

Другим способом создания и стабилизации очень малых металлических образований (кластеров) является получение их в полостях кристаллических цеолитов. Для этого необходимо вводить ионы переходного металла в цеолит в составе различных комплексов. Последующее восстановление при относительно невысокой температуре приводит к созданию металлических кластеров в полостях цеолита без заметного образования более крупных кристаллов металла вне кристалла цеолита. Таким путем К. Г. Йоне [23] были приготовлены и исследованы катализаторы никель — цеолит Y, содержащие кластеры размером не более 1 нм.

Для сравнения были исследованы также никель, нанесенный на силикагель, никель, полученный восстановлением механической смеси закиси никеля и цеолита, а также никелевой черни. Каталитическая активность определялась в отношении гидрирования гексена-1, циклогексана, боковой цепи в фенилбутене и стироле, а также бензола.

Найдено, что в отношении гидрирования гексена УКА никеля не зависит ни от природы носителя, ни от дисперсности никеля. Так, при изменении поверхности никеля в цеолитах от 43 до 310 м²/г УКА находится в пределах $0,4 \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/(с·м²) никеля и практически совпадает с найденными для никелевой черни и никеля на силикагеле (рис. 10).

Рис. 10. Удельная каталитическая активность никеля различной дисперсности в отношении реакции гидрирования.



В случае же гидрирования бензола УКА никеля в цеолитных катализаторах оказалась сниженной в 3 раза по сравнению с другими исследованными никелевыми катализаторами. Если учесть, что в цеолитных катализаторах некоторое количество никеля находится вне цеолитных полостей, что было установлено путем заполнения их адсорбированной водой, то различие в активностях никеля, расположенного внутри цеолитных полостей, и никеля на поверхности других носителей будет еще больше.

Можно было бы думать, что пониженная активность никеля в цеолитных полостях обусловлена «ситовым» эффектом, т. е. затруднением проникновения молекул бензола внутрь полостей. Однако высокие скорости гидрирования циклогексена, боковой цепи фенилбутена и стирола опровергают это предположение.

Остается допустить, что для гидрирования ароматического кольца необходимы определенные, достаточно крупные структурные элементы поверхности металла, отсутствующие в мелких кластерах никеля внутри цеолитных полостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на отдельные исключения и противоречия экспериментальных данных, можно заключить, что УКА металлов для подавляющего большинства реакций, осуществляемых при повышенных температурах в области размеров кристаллов больше 3 нм, приблизительно постоянна. Отсюда не следует, однако, делать общий вывод, что все эти реакции протекают с одинаковой скоростью на всей поверхности катализатора. Весьма возможно, что многие осуществляются только на определенных структурных элементах поверхности металла, но концентрация этих элементов в условиях реакции в результате реконструкции поверхности оказывается приблизительно одинаковой, независимо от первоначальных различий, и соответственно одинаковыми становятся и значения УКА.

Разделение реакций на структурно-нечувствительные (легкие) и структурно-чувствительные (требовательные) требует поэтому серьезного уточнения. К числу «легких» могут относиться реакции, протекающие на вполне определенных структурных элементах поверхности, но это не приводит к различным УКА катализаторов, приготовленных разными способами, так как в условиях реакции быстро устанавливается одинаковое стационарное состояние поверхности. Будет ли исследуемый каталитический процесс подчиняться правилу приблизительного постоянства УКА — зависит не только от природы химического превращения, но и от условий его проведения. При повышенных температурах и протекании реакции по стадийному механизму облегчается реконструкция поверхности катализатора и правило приблизительного постоянства УКА соблюдается. Действительно, это правило соблюдается для подавляющего большинства промышленных катализаторов, работающих при повышенных температурах. При пониженных температурах, особенно в случае слитного механизма, реконструкция поверхности замедляется и можно ожидать зависимости УКА от условий приготовления и предварительной обработки катализатора.

Чаще всего отклонения от правила постоянства УКА наблюдаются для нанесенных металлических катализаторов в области высокой дисперсности при размере кристаллов меньше 3 нм. Строго говоря, эти катализаторы нельзя рассматривать как однокомпонентные металлические катали-

заторы, вследствие неизбежного взаимодействия с носителем. Это взаимодействие, существенно влияющее на свойства кристаллов металла очень малых размеров, и является основной причиной изменения УКА. В тех случаях, когда изменение УКА не зависит от природы носителя, его можно приписать изменению поверхностной концентрации каталитически активных структурных элементов или влиянию размеров кристаллов металла на его коллективные электронные свойства.

Для подавляющего большинства промышленных каталитических реакций правило приблизительного постоянства УКА может служить надежной основой подбора оптимальных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландин А. А. // Журн. Русского физ.-хим. о-ва. Ч. хим. — 1929. — Т. 61, № 6. — С. 909—937.
2. Баландин А. А. // Журн. Русского физ.-хим. о-ва. Ч. хим. — 1930. — Т. 62, № 3. — С. 703—728.
3. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1967. — Т. 8, № 5. — С. 1020—1033.
4. Taylor H. S. // J. Phys. Chem. — 1926. — V. 30. — P. 145—171.
5. Constable F. H. // Proc. Roy. Soc. — 1926. — V. A108. — P. 355.
6. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. — М.: Изд-во АН СССР, 1948.
7. Кобозев Н. И. // Журн. физ. химии. — 1939. — Т. 13, № 1. — С. 3—26; Т. 14, № 5/6. — С. 663—685.
8. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М.: Госхимиздат, 1955. — С. 5—28.
9. Boudart M. // Advances in Catal. — 1969. — V. 10. — P. 153—166.
10. Слинкин А. А. Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов. — М.: ВИНТИ, 1971.
11. Дзисько В. А. // Успехи химии. — 1974. — Т. 43, № 6. — С. 977—1005.
12. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 1. — С. 5—21.
13. Boudart M., Aldag A. W., Ptak L. D., Benson J. E. // J. Catal. — 1968. — V. 11, N 1. — P. 35—45.
14. Leidheiser H. J., Gwathmey A. T. // J. Amer. Chem. Soc. — 1948. — V. 70, N 3. — P. 1200—1206.
15. Somorjai G. A. // The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis. — N. Y.: Plenum Press, 1975. — P. 395—410.
16. Ertl G., Koch J. // Catalysis: Proc. Fifth. Intern. Congr. on Catalysis. — Amsterdam etc. — 1973. — V. 2. — P. 969—979.
17. Boudart M., Delbouille A., Dumesic J. A. e. a. // J. Catal. — 1975. — V. 37, N 3. — P. 486—502.
18. Dumesic J. A., Topsøe H., Khammouma S. e. a. // J. Catal. — 1975. — V. 37, N 3. — P. 503—512.
19. Yates D. J. C., Sinfelt J. H. // J. Catal. — 1967. — V. 8, N 4. — P. 348—358.
20. Dumesic J. A., Topsøe H., Boudart M. // J. Catal. — 1975. — V. 37, N 3. — P. 512—522.
21. Bond G. C. // Platinum Metal. Rev. — 1975. — V. 19, N 4. — P. 126—134.
22. Erenburg S. B., Golovin A. V., Noskova S. P. e. a. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1974. — V. 1, N 4. — P. 507—511.
23. Ионе К. Г., Шинкаренко В. Г., Ключева Н. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1975. — № 8. — С. 1729—1736.

7. ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

[Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций, 9—13 сент. 1974 г. — М.: Сборник пленарных докладов. — Черногоровка, 1977. — С. 3—17]

Различие объектов исследования в гомогенном, ферментативном и гетерогенном катализе требует применения специфических экспериментальных методов и теоретических подходов, приводящих к важным частным обобщениям. Тем не менее сущность явления во всех этих областях катализа тождественна, и для ее выявления необходимо объединенное рассмотрение результатов исследований всех разделов катализа. Попытаемся рассмотреть некоторые общие вопросы природы каталитического действия, стоящие перед всеми разделами науки о катализе.

Хочется еще подчеркнуть, что катализ является преимущественной формой осуществления химических превращений в природе и практической деятельности человека. Это хорошо известно специалистам по катализу, но недостаточно осознано остальными химиками. Катализ не ответвление химии, а генеральная концепция, без которой не могут быть правильно сформулированы и поняты законы химического превращения.

ОБЩИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

В соответствии со сказанным рассмотрим сначала общие факторы, определяющие скорость химического превращения. При химических реакциях образование новых соединений, новых химических связей требует разрыва определенных связей в исходных соединениях. Это обстоятельство и делает необходимым преодоление по пути реакции определенного энергетического горба, т. е. вызывает энергию активации химической реакции. Для многих термодинамически разрешенных реакций энергия активации настолько велика, что реакция не протекает с заметной скоростью. Вместе с тем величина энергии активации в тех случаях, когда ее можно оценить, значительно меньше суммы энергий разрываемых связей, т. е. при движении по пути реакции часть энергии, требуемой для разрыва старых связей, компенсируется энергией, освобождаемой при образовании новых. Схематично это показано на рис. 1.

Степень компенсации

$$\kappa = \frac{\sum_i D_i - E}{\sum_i D_i} \quad (1)$$

определяет реакционную способность веществ в отношении рассматриваемой реакции. Здесь E — энергия активации, $\sum_i D_i$ — сумма энергий разрываемых связей. Степень компенсации зависит от электронной структуры реагентов и продуктов, возможности плавного, гладкого перехода между ними и в меньшей степени — от изменения длин связей и валентных углов при образовании активного комплекса.

Сабо [1] исследовал возможность предвидения величины энергии активации химических реакций. Он предположил, что энергия активации

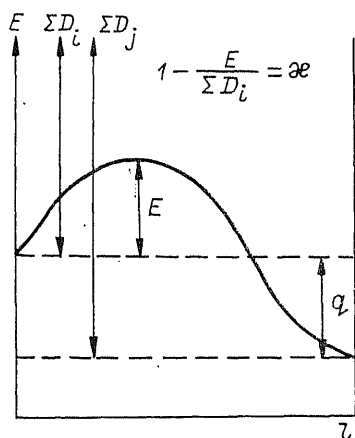


Рис. 1. Степень компенсации энергии разрыва старых связей при движении по пути реакции.

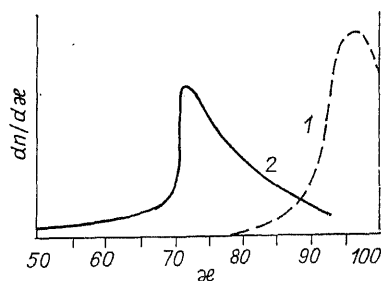


Рис. 2. Функция распределения степени компенсации.

1 — реакции с участием радикалов;
2 — реакции между молекулами.

определяется суммой энергий разрываемых связей $\sum_i D_i$, суммой энергий образующихся связей $\sum_j D_j$ и коэффициентом α , характеризующим долю энергии образования новых связей, используемую для компенсации энергии разрыва старых связей:

$$E_1 = \sum_i D_i - \alpha \sum_j D_j. \quad (2)$$

Энергию образующихся связей можно заменить тепловым эффектом реакции и уравнение (2) преобразовать в форму, тождественную (1):

$$E_1 = \sum_i D_i + (1 - \alpha) \sum_j D_j - \sum_j D_j = -q + (1 - \alpha) \sum_j D_j;$$

$$E_1 + q = E_2 = (1 - \alpha) \sum_j D_j.$$

Коэффициент α представляет собой, таким образом, степень компенсации обратной реакции.

Степень компенсации для некоторых реакций весьма значительна. Так, для простейших реакций молекул с атомом водорода или радикалами

Т а б л и ц а 1

Реакция	$\frac{E}{\text{ккал/моль}}$		$\alpha, \%$
	E	ΣQ_i	
$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	2	57	96
$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	1,2	45	97
$\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$	6,5	105	94
$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	6	85	93
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	9,5	98	90
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	8,5	101	92
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	4,0	85	95

Т а б л и ц а 2

Реакция	<i>E</i>	ΣQ_i	κ , %
	ккал/моль		
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	40	138	71
$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$	33	125	74
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	43	143	70
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	50	164	70
$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	59	183	68

степень компенсации достигает 95 и более процентов (табл. 1). В случае реакций между насыщенными молекулами компенсация обычно значительно меньше. Как видно из примеров, приведенных в табл. 2, она снижается до 70%, и можно ожидать, что для реакций, скорость которых вследствие высокой энергии активации неизмеримо мала, степень компенсации еще ниже.

Недавно вышли обширные справочники, содержащие кинетические характеристики газо- и жидкофазных реакций, но они, к сожалению, содержат данные главным образом для реакций с участием радикалов. Нам удалось совместно с В. Г. Вершининым и В. С. Музыкантовым собрать характеристики всего для 40 реакций между молекулами. Этого недостаточно для строгой статистической обработки, но полученное распределение степени компенсации все же представляет определенный интерес (рис. 2). Наблюдается максимум, круто спадающий влево при степени компенсации около 70%. Действительное распределение должно быть несколько сдвинуто влево. Пунктирная кривая с максимумом около 95% отвечает радикальным реакциям.

ПРАВИЛО ВУДВОРТА — ХОФФМАНА

В последние годы сделаны попытки оценить степень компенсации в зависимости от определенных характеристик электронной структуры реагентов и ее изменение в процессе реакции. Невозможность строгих расчетов открыла путь качественным методам, из которых наибольший успех выпал на работу Вудворта и Хоффмана [2], сформулировавших правило сохранения орбитальной симметрии по пути реакции. Исходя из этого правила, с помощью корреляционной диаграммы можно установить, с каким состоянием продукта — основным или возбужденным — коррелирует по симметрии основное состояние реагентов. В первом случае реакция относится к числу разрешенных — барьера, обусловленного симметрией, нет; во втором случае реакция является запрещенной, т. е. должна преодолеть определенный энергетический барьер. В качестве примера на рис. 3 и 4 приведены схема и электронная диаграмма образования циклобутана из двух молекул этилена, заимствованная из книги Вудворта и Хоффмана. Эта реакция относится к числу запрещенных, так как основное состояние реагентов коррелирует с возбужденным состоянием циклобутана. Учитываются только разрывающиеся и образующиеся связи. Симметрия соответствующих молекулярных орбиталей оценивается относительно плоскостей 1 и 2 рис. 3 и характеризуется буквами *S* (симметрична) и *A* (антисимметрична). Действительный путь реакции, изображенный нижней кривой (рис. 4), проходит высокий энергетический барьер.

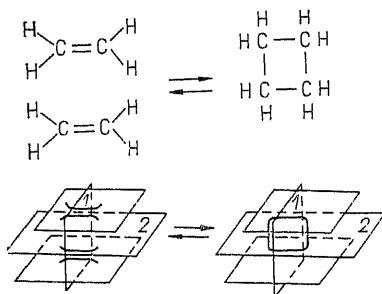


Рис. 3. Схема циклизации двух молекул этилена и плоскости симметрии.

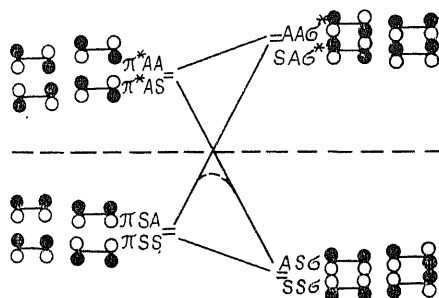


Рис. 4. Корреляционная диаграмма циклизации этилена.

Расстояние между показанными слева основными и возбужденным уровнями реагентов отвечает энергии разрыва π -связи в этилене, необходимой для перехода в циклобутан.

Примером простых «запрещенных» реакций могут служить: изотопный обмен в двухатомных молекулах, гидрирование олефина молекулярным водородом, взаимодействие H_2 с N_2 , галлоидами, все реакции, приведенные в табл. 2.

Сейчас, через 9 лет после первой публикации Вудворта и Хоффмана [3], этот качественный метод проверен для большого числа систем и полученные результаты удовлетворительно совпадают с экспериментом.

Не следует, однако, переоценивать значения самой орбитальной симметрии для реакционной способности. Правило сохранения орбитальной симметрии дает удобный и наглядный способ оценки энергетического рельефа реакционного пути, т. е. степени компенсации для синхронных превращений. Как подчеркивают авторы метода, «главное содержание принципа основано на безусловном утверждении, что химическая реакция происходит тем легче, чем в большей степени связывание сохраняется в ходе превращения». Другими словами, разрыв старых связей не должен опережать образования новых. Предлагались и другие методы оценки легкости электронных перегруппировок.

Таким образом, при отсутствии других веществ электронная структура реагентов однозначно определяет возможности компенсации, а следовательно, и скорость реакции.

МЕЖСТАДИЙНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ

Существует еще одна возможность компенсации энергии разрыва старых связей, которая осуществляется путем передачи энергии, выделяемой в результате реакции, еще не прореагировавшим молекулам реагентов. (Это хорошо известный цепной механизм.) В этом случае синхронное взаимодействие заменяется стадийным, цепным с образованием на каждой стадии частиц, аккумулирующих энергию химической реакции и реагирующих с реагентами в последующих стадиях. Роль таких частиц обычно выполняют атомы, радикалы или лабильные молекулы. Высокая скорость реакции достигается благодаря тому, что концентрация богатых химической энергией промежуточных реакционноспособных частиц может стать

много больше равновесной (часто на несколько порядков) за счет свободной энергии реакции. Механизм цепных реакций изучен весьма подробно в основном благодаря исследованиям акад. Семенова и его школы. Интересно отметить, что на всех стадиях цепного механизма в реакции участвует лишняя по сравнению со стехиометрией частица, в чем есть некоторая аналогия с катализом. Однако в отличие от катализа на следующей стадии эта частица переходит в конечный продукт, в то время как катализатор непрерывно регенерируется. По цепному механизму осуществляется большое число практически важных химических процессов: горение, парциальное окисление некоторых органических веществ в жидкой фазе, термический крекинг, галондирование, радикальная полимеризация. Однако этот путь, который можно назвать межстадийной компенсацией энергии разрыва старых связей, возможен лишь для ограниченного числа систем, в которых может осуществляться аккумуляция химической энергии и достаточно велик экзотермический эффект.

ФОРМЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

В подавляющем большинстве случаев химических превращений указанные выше условия экзотермичности не выполняются, и при недостаточной компенсации энергии единственным средством осуществления реакции без затраты энергии остается введение в систему других веществ — катализаторов.

При катализе благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагентов с катализатором становится возможным новый реакционный путь, обеспечивающий повышенную скорость реакции в определенном направлении. При этом катализатор, входя в состав активного комплекса основных стадий реакции, увеличивает степень компенсации энергии разрыва старых связей, способствует сохранению связанности.

Можно выделить три основные формы воздействия катализатора на химическую реакцию:

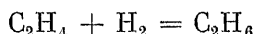
- 1) реализация стадийного превращения в результате отдельного взаимодействия реагентов с катализатором;
- 2) увеличение степени компенсации при вхождении катализатора в состав активного комплекса при синхронном протекании реакции;
- 3) осуществление цепного механизма (межстадийной компенсации) благодаря участию катализатора.

Эти формы воздействия могут проявляться одновременно. Так, при стадийном протекании реакции существенное значение имеет степень компенсации на всех стадиях.

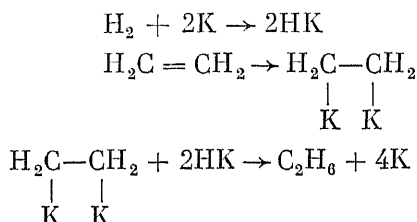
ИЗМЕНЕНИЕ ЧИСЛА СТАДИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КАТАЛИЗАТОРОМ

Увеличение числа стадий уменьшает число и суммарную энергию разрываемых связей для отдельных стадий, но вследствие того, что при взаимодействии реагентов с катализатором энергия разрыва старых связей компенсируется энергией связей с катализатором, на одной из стадий суммарная энергия разрываемых связей становится того же порядка, что и при синхронном превращении без участия катализатора.

Так, например, при гидрогенизации этилена

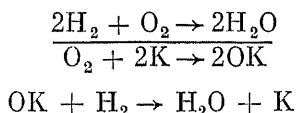


должна быть разорвана связь в водороде и двойная связь в этилене должна перейти в одинарную. Стадийное взаимодействие может осуществляться по следующему пути:



В этом случае на первой стадии разрывается только связь в молекуле водорода, на второй — только двойная связь в этилене, но на третьей должны разорваться все образовавшиеся на предыдущих стадиях связи реагентов с катализатором, а так как по величине они не меньше энергии разрывных связей в реагентах, но на этой стадии положение не облегчается по сравнению с синхронным превращением.

Существенный эффект в отношении суммарной величины энергии разрываемых связей достигается только в том случае, когда расщепление на стадии приводит к уменьшению молекулярности реакции, как, например, при окислении молекулярным кислородом, синтезе аммиака, гидрогенизации, при раздельном присоединении атомов водорода и аналогичных процессах. Так, при окислении водорода молекулярным кислородом сумма энергий разрываемых связей на всех стадиях меньше, чем при синхронном протекании:

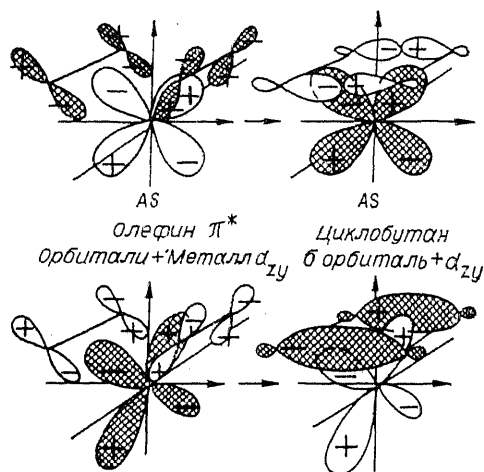


Таким образом, стадийный механизм при уменьшении молекулярности стадий позволяет уменьшить на всех стадиях сумму энергий разрываемых связей и при равной степени компенсации снизить энергию активации по сравнению с синхронным протеканием. Если при стадийном механизме молекулярность не уменьшается, то увеличение скорости реакции возможно только при увеличении степени компенсации энергии разрыва связей на стадии с максимальной суммой энергий разрываемых связей. Возрастание степени компенсации является важнейшим фактором увеличения скорости реакции в большинстве случаев каталитического воздействия.

СЛИТНЫЙ МЕХАНИЗМ

При стадийном механизме разрыв отдельных связей в реагентах происходит раздельно и компенсируется образованием связей с катализатором. В соответствии с этим энергетический рельеф реакционного пути характеризуется несколькими максимумами. Сглаженность его по сравнению с некаталитической реакцией обусловлена тем, что взаимодействие

Рис. 5. Катализ реакции циклизации этилена ионом переходного металла по Манго.



с катализатором позволяет в значительной степени сохранить связанность вдоль реакционного пути.

Механизм, характеризующийся наличием одного превалирующего активного горба и участием в активном комплексе этой стадии всех частиц реагентов и катализатора, мы будем называть слитным в отличие от рассмотренного выше механизма раздельного взаимодействия.

Протекание каталитических реакций по слитному механизму может быть связано со снятием «запрета», вытекающего из правила сохранения орбитальной симметрии Вудворта — Хоффмана, благодаря участию катализатора в активном комплексе. За последние годы рассмотрению этой проблемы был посвящен ряд исследований, в числе которых особо следует отметить работы Манго и Шахтшнайдера [4]. Для иллюстрации вернемся к рассмотрению реакции превращения двух молекул этилена в циклобутан, относящейся к числу запрещенных правилом сохранения орбитальной симметрии. Этот запрет, как видно из рис. 4, вытекает из того, что связывающей орбиталью в циклобутане коррелирует разрыхляющая орбиталь в системе молекул этилена. Для возможности реакции должна быть занята орбиталь AS реагентов, а орбиталь SA , коррелирующая с разрыхляющей орбиталью продукта, должна быть свободной. Отсюда Манго и Шахтшнайдер выводят электронные свойства гипотетического катализатора. От него требуются передача пары электронов на орбиталь AS и захват электронов с орбитали SA . Этому требованию удовлетворяют ионы переходных металлов с частично заполненными d -орбиталями. Как следует из рис. 5, атомная орбиталь переходного металла d_{zu} имеет симметрию SA и, будучи занятой, может передать пару электронов на π -орбиталь с той же симметрией, а орбиталь d_{zx} имеет симметрию AS и может воспринять электроны с молекулярной орбитали реагирующих молекул этилена. Наиболее легко это выполняется для ионов переходных металлов d^8 . Желательно, чтобы указанные атомные орбитали не принимали участия во внутренних связях катализатора, разрыв которых потребовал бы дополнительных затрат энергии.

Наличие лигандов, не участвующих в реакции, может приводить к относительному смещению d -уровней, взаимодействующих с молекулярными орбиталями реагентов (в рассмотренном случае d_{zu} и d_{zx}). Следствием этого может быть появление дополнительного энергетического барьера синхронного превращения. На этой основе Манго и Шахтшнайдер высказали некоторые соображения о возможности регулирования каталитического действия путем варьирования природы лигандов, изменяющих координацию иона металла и силу поля лигандов. Проверка этих возможностей затруднительна, так как поле лигандов оказывает влияние и на другие свойства катиона металла, существенные для каталитического

го действия (энергия ионизации, взаимодействие с реагентами и их взаимная ориентация).

За последние годы появился ряд исследований и обзоров, посвященных объяснению каталитического действия снятием запрета по симметрии для реакций циклизации и димеризации олефинов, изомеризации и диспропорционирования [5]. Для реакций гидрогенизации синхронное присоединение молекулы водорода к двойной связи в олефинах принадлежит к числу реакций, запрещенных по симметрии [6]. Присутствие катализатора могло бы снять этот запрет благодаря облегчению перехода электронов на разрыхляющую орбиталь молекулы водорода и удалению электронов со связывающей π -орбитали этилена. Экспериментальные данные свидетельствуют, однако, что в большинстве случаев действия как твердых, так и растворенных катализаторов, содержащих переходные металлы, гидрогенизация осуществляется стадийно через образование атомов водорода, последовательно присоединяемых к двойной связи, что, вероятно, связано с уменьшением суммы энергий разрываемых связей вследствие понижения молекулярности.

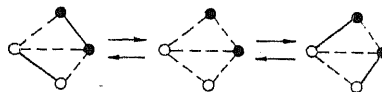
Создается впечатление, что простейший слитный механизм по Манго не имеет широкого распространения в гетерогенном катализе, но для окончательного суждения необходимы дальнейшее накопление и анализ экспериментального материала.

Более реальные варианты слитного механизма, включающие сопряжение отдельных элементов реакции через катализатор. Роль катализатора проявляется в объединении в пространстве и во времени этих элементов реакции, что делает возможным значительное увеличение степени компенсации.

В Институте катализа исследовалась распространенность слитного механизма в реакциях каталитического окисления на твердых окисных катализаторах [7]. Для дискриминации механизмов раздельного взаимодействия реагентов с катализатором и слитного взаимодействия отдельно измерены скорости стадий окисления и восстановления катализатора в стационарных условиях и сопоставлены со скоростью суммарного каталитического процесса. Было установлено, что при повышенных температурах реакции полного окисления водорода, CO, углеводородов и многих других органических веществ, а также реакции частичного окисления олефинов, спиртов, ароматических соединений на селективных катализаторах протекают по стадийному механизму с раздельным взаимодействием реагентов с катализатором. При понижении температуры для большинства реакций полного окисления наблюдаются отклонения, скорость каталитической реакции становится существенно больше скоростей отдельных стадий. Нельзя, однако, утверждать, что во всех случаях это связано с наложением слитного механизма. При понижении температуры для молекул окисляемого вещества может возрастать вероятность прореагировать с кислородом на восстановленном участке катализатора до завершения его реокисления. Тем не менее в отдельных случаях слитный механизм проявляется совершенно отчетливо.

В реакциях с участием кислорода слитный механизм установлен для низкотемпературного изотопного гомомолекулярного обмена кислорода. Как известно, на многих окисных катализаторах, подвергнутых тренировке в вакууме, гомомолекулярный обмен протекает с большой скоростью при очень низких температурах без участия атомов кислорода катализатора [8]. Можно предположить, что низкотемпературный обмен протекает через трех- или четырехатомный комплекс на катионах металла. Сутула

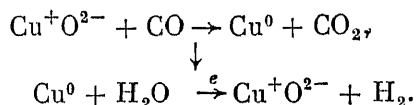
Рис. 6. Строение активного комплекса реакции гомомолекулярного обмена кислорода.



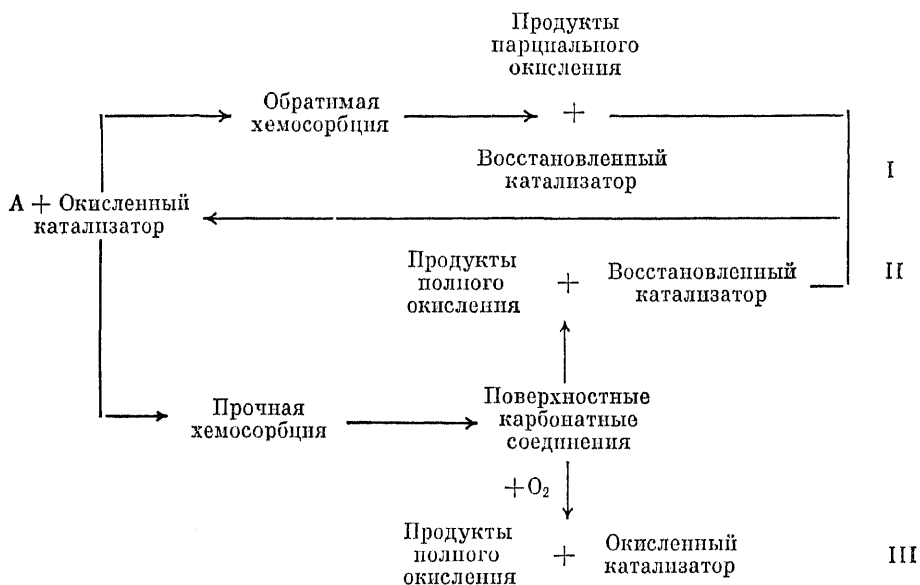
и Зейф [9], используя принцип сохранения орбитальной симметрии, показали, что осуществление обмена наиболее вероятно в комплексах тетраэдрического строения, расположенных вершиной к поверхности катализатора. Они могут образоваться при присоединении молекулы кислорода к ион-радикалу O_2^- , связанному с ионом переходного металла и расположенному перпендикулярно к поверхности (рис. 6).

В области химических превращений примером может служить реакция окиси углерода с водяным паром. Для приближенной оценки можно положить, что при этом превращении разрываются одна π -связь в молекуле CO и связи между водородом и кислородом в молекуле воды. Суммарная энергия разрываемых связей составляет 282 ккал, что объясняет отсутствие взаимодействия без катализатора. На окисножелезном катализаторе Fe_3O_4 конверсия протекает стадийно: окись углерода взаимодействует с кислородом катализатора с образованием CO_2 и катализатор реокисляется, реагируя с H_2O . Этот механизм, впервые предложенный Кульковой и Темкиным [10], был подтвержден нами путем прямого измерения скоростей стадий окисления и восстановления катализатора [11]. Интересно отметить, что в данном случае стадийный механизм не уменьшает молекулярность реакции и ускорение достигается увеличением компенсации энергии разрыва старых связей. Так, для более трудной стадии восстановления катализатора степень компенсации превышает 85%.

Иначе обстоит дело при превращении окиси углерода на низкотемпературных медных катализаторах. Как показали попытки измерить скорости отдельных стадий, реакция не осуществляется стадийно, а требует одновременного взаимодействия с катализатором обоих реактантов, т. е. протекает по механизму слитного взаимодействия [12]. В активном комплексе в этом случае участвуют окись углерода и гидроксилы, связанные, вероятно, с разными атомами меди. Превращение в продукты реакции сопровождается переходом электронов внутри катализатора, как показано на схеме



Здесь, так же как и при стадийном механизме, окись углерода отнимает кислород от катализатора, а вода возвращает кислород катализатору. Эти процессы происходят одновременно слитно, облегчаются переходом электронов через катализатор, и их совмещение приводит к значительному снижению энергетического барьера. Это пример более сложной формы каталитического воздействия при слитном механизме, когда увеличение компенсации достигается за счет совмещения отдельных элементов химического превращения через катализатор, участвующий в активном комплексе двумя или большим числом мест. При этом с помощью катализатора происходит перемещение электронов, атомов или даже отдельных групп атомов. В приведенной схеме механизма конверсии окиси углерода в результате взаимодействия с катализатором перемещаются атомы кислорода и электроны.

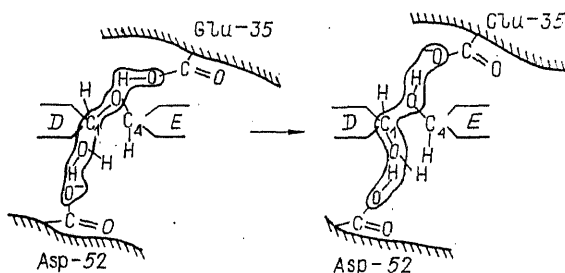


Вторым примером усложненного слитного механизма может служить полное окисление углеводородов и окиси углерода молекулярным кислородом. Исследование ИК-спектров позволило установить, что протекание этих реакций сопровождается образованием на поверхности окисных катализаторов карбонатных или карбоксильных групп. Разрушение этих групп с выделением CO_2 в большинстве случаев является относительно медленным процессом, определяющим скорость окисления по стадийному механизму раздельного взаимодействия. При достаточно высоких концентрациях на поверхности карбонатных групп становится возможным слитный механизм, при котором отщепление CO_2 совмещается с реокислением катализатора молекулярным кислородом [13]. Скорость разложения карбонатных комплексов, определяемая по изменению интенсивности соответствующих полос ИК-спектра и выделению углекислоты, резко возрастает, как показали Соколовский и сотр., в присутствии кислорода в газовой фазе. И в этом случае слитность разложения карбоната и реокисления катализатора с перемещением по поверхности катализатора кислорода и электронов приводит к сглаживанию энергетического барьера и увеличению скорости реакции.

Косвенным подтверждением распространенности слитного механизма в окислительном катализе является наблюдение пониженной атомной каталитической активности изолированных ионов некоторых переходных металлов в форме твердых растворов в инертных матрицах и при введении в состав цеолитов [14].

Усложненный слитный механизм широко распространен и в других областях катализа. Наиболее подробно он исследован для реакций кислотно-основного катализа. Так, показано, что многие реакции, например мутаротация глюкоз, гидратация альдегидов, могут осуществляться с резко увеличенной скоростью под воздействием катализаторов полифункционального действия, сочетающих наличие кислых групп, отдающих протон, и основных — связывающих его. Простейшим примером может служить гидратация альдегида (или присоединение спирта) под дейст-

Рис. 7. Схема гидролиза гликозидной связи в полисахаридах под действием лизоцима по О. М. Полтораку [17].



нием фосфатного катализатора [15]. При этом механизме, получившем название «пушпульного» (тяги-толкай), перемещение водорода между отдельными частями молекулы реактанта происходит в форме протонов через катализатор и сопровождается противоположным движением электронов. Очень важно, что одновременность, синхронность, этих переходов облегчает протекание реакции, сглаживает энергетический порог благодаря компенсации энергии разрыва старых связей.

Слитный механизм с сопряжением через катализатор является характерным для ферментативного катализа. Многие исследователи полагают, что именно этим обуславливаются высокая удельная активность и селективность действия ферментов. Действительно, эффективность каталитически активных групп ферментов обусловлена их определенным сочетанием и сопряжением протекающих на них элементов химического превращения. Так, по мнению Полторака, активные места ферментов и реагирующие вещества образуют цепочки или циклы («цепи перераспределения связей»), по которым в результате перемещения протонов и электронов синхронно происходит изменение кратности связей, что и обуславливает высокую компенсацию энергии разрыва старых связей, необходимую для течения химического превращения с малой энергией активации [16]. В качестве примера на рис. 7 приведена, по Полтораку [17], цепь перераспределения связей при реакции гидролиза гликозидной связи в полисахаридах, осуществляемой лизоцимом. В этом ферменте каталитически активными участками являются карбоксильные группы глутаминовой и аспарагиновой кислот.

Особенность каталитического действия ферментов не ограничивается, конечно, указанным сопряжением. Значительную роль играют их вторичная структура, образованная пептидными цепочками, и наличие адсорбционных центров, обеспечивающих оптимальную ориентацию реагирующих молекул в отношении каталитически активных групп. Очень большое значение имеет и подвижность элементов фермента в процессе адсорбции и последующего превращения реактантов. Важно подчеркнуть, что в ферментативном катализе области, где длительная эволюция позволила достичь оптимальных форм каталитического воздействия для условий жизни, сопряжение элементов химического превращения через катализатор является основным средством компенсации энергии разрыва связей.

РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В МЕЖСТАДИЙНОЙ КОМПЕНСАЦИИ

Хорошо известно, что присутствие небольших примесей в реакционной смеси часто оказывает значительное влияние на возбуждение и скорость протекания цепных реакций. Классическим примером такого действия ка-

тализаторов является влияние следов воды или водородсодержащих соединений на реакцию взаимодействия окиси углерода с кислородом. В этом случае становится возможным образование активных частиц — атомов водорода и гидроксильов, необходимых для протекания реакции окисления СО по цепному пути. Явление каталитического возбуждения цепной реакции особенно широко распространено в жидкофазных процессах гомогенного катализа. Чаще всего катализатор делает доступным цепной вариант протекания реакции путем ускорения первичного образования активных частиц. Так, в реакциях разложения перекиси водорода, жидкофазного окисления органических соединений, полимеризации введение катализатора позволяет уменьшить и даже полностью снять индукционный период развития реакции. Во многих случаях катализатор принимает прямое участие в продолжении реакционных цепей. В этих процессах катализатор делает возможным осуществление цепного механизма, при котором энергия превращения отдельных стадий, накапливаясь в промежуточных активных продуктах, компенсирует энергию разрыва старых связей.

Межстадийная компенсация в результате реализации цепного механизма является преобладающей в гомогенном газовом катализе и значительно распространена в гомогенном катализе и в жидкой фазе (реакции окисления, галогенирования, полимеризации и др.).

Менее ясна роль межстадийной компенсации в гетерогенном катализе. Давно известно влияние поверхности твердых тел на цепные реакции, проявляющиеся как в обрыве цепей, так и в зарождении активных частиц в результате химических превращений на поверхности. Подробно исследованы гетерогенно-гомогенные реакции, при которых цепи зарождаются на поверхности, но значительная часть химической реакции протекает в прилегающем к поверхности объеме газовой или жидкой фазы [18]. Высказывались предположения, что в гетерогенном катализе твердые катализаторы аккумулируют свободную энергию химического превращения и используют ее в следующих элементарных актах превращения реагентов, что и приводит к увеличению скорости реакции и уменьшению наблюдаемой энергии активации.

В наиболее общей форме представление о цепной природе реакций гетерогенного катализа было высказано двадцать лет тому назад Воеводским и Семеновым [19]. Они связывали возможность цепной реакции на поверхности катализаторов с участием свободных валентностей, «поверхностных» радикалов твердого тела. Можно утверждать, что это представление никак не может рассматриваться в качестве основной, общей формы действия катализаторов. Действительно, высокая скорость цепных реакций достигается лишь при концентрации активных частиц, значительно превышающей равновесную. Она не может достигаться в реакционной системе в состоянии, близком к равновесному, и при протекании реакций, связанных с очень малым изменением свободной энергии, например реакций изотопного обмена. Между тем установлено, что реакции изотопного обмена идут с большой скоростью на катализаторах, ускоряющих химические превращения тех же веществ, а кинетические зависимости, следовательно, и механизм большинства реакций гетерогенного катализа не меняются при приближении к состоянию равновесия. Высокая скорость большинства реакций гетерогенного катализа не связана поэтому с протеканием цепного процесса при неравновесной концентрации активных промежуточных соединений. В отдельных случаях гетерогенного катализа не исключено осуществление цепного механизма, хотя экспериментальных подтверждений очень мало. В обстоятельном обзоре С. З. Рогинского [20]

о роли цепей в гетерогенном катализе указывается на возможность цепного протекания некоторых реакций полимеризации и синтеза спиртов из СО и водорода. Барелко и Володин [21] на основании кинетических характеристик процесса предполагают возможность разветвленно-цепной реакции окисления аммиака на поверхности платины. Возможно, что открытое Ройтером и сотр. [22] явление ускорения окисления водорода на окисных катализаторах малыми добавками платины связано с развитием цепного процесса на поверхности носителя. В пользу такого объяснения говорит широкое распространение этого явления, включая носители различной химической природы [23].

Независимо от реализации цепного механизма необходимо учитывать возможность воздействия свободной энергии реакции на состояние катализатора. Об этом свидетельствуют явление так называемой «каталитической коррозии» металлов, проявляющееся в диспергировании многих металлических катализаторов, появление термодинамически неустойчивых фаз, изменения состава и некоторых свойств твердых катализаторов в процессе протекания каталитических реакций. Возможна и локальная аккумуляция свободной энергии реакции в форме возбужденных состояний отдельных мест на поверхности или их химических изменений. На это указывают люминесценция, наблюдавшаяся при протекании некоторых реакций гетерогенного катализа, и промотирование реакцией каталитической активности. Так, в Институте катализа наблюдали, как после проведения на окиси никеля реакции окисления окиси углерода катализатор приобретает высокую активность в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода при комнатной температуре [24]. Эти явления могут оказывать существенное влияние на каталитические свойства твердых катализаторов, но изучены они еще мало.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При гетерогенном катализе, так же как и в других областях катализа, увеличение скорости химического превращения в основном обусловлено ростом степени компенсации благодаря вхождению катализатора в состав активного комплекса реакции.

Межстадийная компенсация путем реализации цепного механизма в гетерогенном катализе имеет место, по-видимому, лишь в редких случаях.

Простейший механизм увеличения степени компенсации под воздействием катализатора, предложенный Манго и Шахтшнайдером, предполагает, что характер перегруппировки связей сохраняется, но в результате взаимодействия реагентов с катализатором изменяется заполнение электронами молекулярных орбиталей, снимается запрет по симметрии и превращение становится возможным без перехода на возбужденные уровни энергии. Эта интересная возможность действия катализаторов может быть применена и к реакциям на твердых катализаторах, содержащих переходные элементы, но, по-видимому, нет оснований полагать, что ее доля в гетерогенном катализе значительна.

Увеличение компенсации энергии разрыва связей в реакциях гетерогенного катализа достигается преимущественно в результате более сложного взаимодействия реагентов с катализатором, а именно путем промежуточного раздельного взаимодействия реагентов с катализатором, приводящего к расчленению реакции на ряд стадий (первый механизм), и слитного взаимодействия реагентов с катализатором при сопряжении

отдельных элементов химического превращения через катализатор (второй механизм).

Отличие механизмов отвечает и различие свойств катализаторов, с участием которых осуществляется химическая реакция.

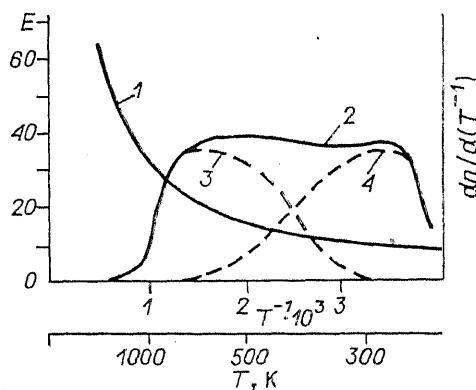
При первом механизме в случае уменьшения молекулярности реакции снижение энергии активации может быть связано с уменьшением на всех стадиях суммы энергий разрываемых связей. Но и в этом случае высокая скорость реакции может быть достигнута лишь при высокой степени компенсации. Экспериментальные данные указывают на то, что при стадийном механизме полнота компенсации обычно не достигается и энергии активации каталитических реакций имеют существенные значения. С другой стороны, благодаря малому числу частиц, образующих активный комплекс, и простоте его строения велики энтропия активации и предэкспоненциальный множитель. Для предвидения каталитической активности решающее значение имеют величины энергии связи реагентов с катализатором. Вследствие изменения состава катализатора в последовательных стадиях реакции его стационарный состав и поверхностное строение устанавливаются быстро и удельная каталитическая активность катализаторов одинакового состава приблизительно одинакова.

Увеличение степени компенсации при втором, слитном механизме достигается отчасти противоположным путем по сравнению со стадийным механизмом; отдельные элементы химического превращения, стадии, сочетаются между собой, синхронизируются. Но в отличие от бескатализаторного синхронного пути, сопряжение отдельных элементов реакции осуществляется через катализатор при иной структуре и пути превращения активного комплекса. Подобное сопряжение может быть очень эффективным в отношении повышения компенсации и позволяет во многих случаях осуществлять каталитические реакции при очень низких, близких к нулю, энергиях активации. При этом вследствие необходимости объединения в активный комплекс реагентов и катализатора с очень строгой взаимной ориентацией энтропия активного комплекса и соответственно предэкспоненциальный множитель имеют пониженные значения. Состав катализатора в элементарных актах химического превращения при слитном механизме не изменяется, стационарное состояние катализатора может поэтому устанавливаться очень медленно, и удельная активность катализаторов может в широких пределах меняться в зависимости от условий приготовления и предварительной обработки. Катализаторы для проведения реакций по слитному механизму представляют собой более сложные системы, так как для сопряжения отдельных элементов превращения необходима определенная совокупность активных центров с возможностью электронных переходов между ними.

Упомянутое различие в значениях энергий активации и предэкспоненциальных множителей приводит к тому, что течение реакций по стадийному и слитному механизмам осуществляется преимущественно в различных температурных областях. Ориентировочно это представлено на рис. 8. Кривая 1 представляет максимальные значения энергии активации E , при которых рассматриваемый реакционный путь еще должен учитываться при данной температуре. Скорости реакции по путям с более высокими энергиями активации пренебрежимо малы. При комнатной температуре E , принятая равной 10 ккал/моль, и остальные рассчитаны в предположении постоянства предэкспоненциального множителя. При слитном механизме отклонения от этого предположения приведут к еще более низким значениям E . Кривая 2 характеризует интервал температур,

Рис. 8. Температурные области протекания каталитических реакций.

1 — максимальные значения энергии активации, при которых скорость реакции существенна при данной температуре; 2 — область преимущественного осуществления каталитических реакций; 3 — область протекания каталитических реакций преимущественно по стадийному механизму; 4 — область осуществления каталитических реакций по слитному механизму.



в котором преимущественно осуществляются каталитические реакции. Ординаты означают число процессов, идущих в единичном температурном интервале, и имеют лишь относительное значение. При высоких температурах число устойчивых химических соединений, а следовательно, и возможных реакций невелико. Это связано с возрастанием при повышении температуры энтропийного члена в выражении свободной энергии, что делает более выгодным существование диссоциированных форм. Немногие термодинамически возможные превращения в этой температурной области протекают преимущественно некаталитическим путем. Число каталитических реакций становится заметным лишь при температурах ниже 1300 K и, быстро возрастая с понижением температуры, достигает первого максимума при 800—600 K. Второй максимум появляется в области 400—300 K. При дальнейшем снижении температуры число каталитических реакций быстро падает, так как исключаются реакционные пути с высокой энергией активации. Кривая 3, лежащая в области первого максимума, включает реакции, протекающие по стадийному механизму. К этой категории относится большинство процессов промышленного катализа. Кривая 4 в области второго максимума характеризует каталитические реакции, протекающие по слитному механизму; она включает обширные области жидкофазного и ферментативного катализа. В этой области в процессе эволюции созданы замечательные по своей активности и, особенно, селективности катализаторы для осуществления всех химических превращений, отвечающих потребностям и условиям жизни. Технический прогресс не связан этими ограничениями, за их пределами наука о катализе, последовательно раскрывая глубокий механизм каталитических процессов, приведет нас к созданию эффективных катализаторов и каталитических процессов, получению новых, ценных по своим свойствам веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сабо С. Г. // Химическая кинетика и цепные реакции. — М.: Наука, 1966. — С. 46—60.
2. Woodward R. B., Hoffmann R. The conservation of orbital symmetry. — N. Y.: Acad. Press, 1970.
3. Woodward R. B., Hoffmann R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1965. — V. 87, N 2. — P. 395—397.
4. Mango F. D., Schachtschneider J. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — V. 89, N 10. — P. 2484—2486; Mango F. D. // Advances in Catalysis. — 1969. — V. 20. — P. 291—325.

5. Лабунская В. И., Шебалдова А. Д., Хидекель М. Л.//Успехи химии.— 1974.— Т. 43, № 1.— С. 3—34.
6. Pearson R. G.//Chem. and Eng. News.— 1970.— V. 48, N 41.— P. 66—72.
7. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 1.— С. 7—24.
8. Borekov G. K., Muzykantov V. S.//Ann. N. Y. Acad. Sci.— 1973.— V. 213.— P. 137—160.
9. Сутула В. Д., Зейф А. П.//Докл. АН СССР.— 1973.— Т. 242, № 6.— С. 1393—1395.
10. Кулькова Н. В., Темкин М. И.//Журн. физ. химии.— 1949.— Т. 23, № 6.— С. 695—713.
11. Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Сергеева А. С.//Кинетика и катализ.— 1970.— Т. 11, № 6.— С. 1476—1479.
12. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Грувер В. Ш.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 4.— С. 862—868.
13. Соколовский В. Д., Боресков Г. К.//Докл. АН СССР.— 1974.— Т. 244, № 6.— С. 1361—1364.
14. Borekov G. K.//Catalysis: Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis.— Amsterdam etc.— 1973.— V. 2.— P. 981—992.
15. Дженке В. Катализ в химии и энзимологии.— М.: Мир, 1972.— 174 с.
16. Полтораки О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические основы ферментативного катализа.— М.: Высш. школа, 1971.
17. Полтораки О. М.//Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер. хим.— 1974.— Т. 15, № 1.— С. 3—29.
18. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетеро-, гомогенные реакции.— Киев: Техника, 1972.
19. Семенов Н. Н., Воеводский В. В.//Гетерогенный катализ в химической промышленности.— М.: Госхимиздат, 1955.— С. 233—255.
20. Рогинский С. З.//Химическая кинетика и цепные реакции.— М.: Наука, 1966.— С. 483—505.
21. Барелко В. В., Володин Ю. Е.//Докл. АН СССР.— 1973.— Т. 241, № 6.— С. 1373—1376; 1974.— Т. 246, № 5.— С. 1080—1083.
22. Ильченко Н. И., Юза В. А., Ройтер В. А.//Докл. АН СССР.— 1967.— Т. 172, № 1.— С. 133—136.
23. Кузьмина Г. М., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Reaction Kinetics and Catalysis Letters.— 1974.— V. 1, N 3.— P. 351—357.
24. Боресков Г. К., Маршнев В. И., Соколовский В. Д.//Докл. АН СССР.— 1972.— Т. 202, № 2.— С. 371—373.

8. СУЩНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

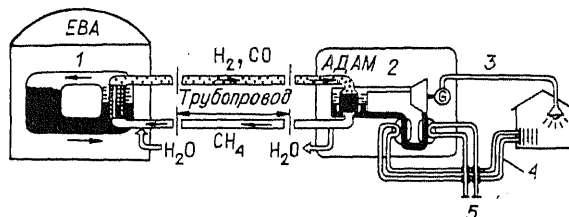
[Механизм катализа.— Ч. I:

*Природа каталитического действия.— Новосибирск:
Наука, 1984.— С. 3—21]*

Вскоре — в 1985 г. — мы сможем отметить 150-летие введения Берцелиусом в науку термина «катализ». Практическое значение этого явления было понято очень давно. Еще Деберейнер в письме к Гете, описывая свои исследования с платиновым огнем, подчеркивал выдающееся перспективное значение каталитического действия.

Широкое применение катализа в промышленности началось, однако, только в начале текущего столетия, но протекало резко убыстряющимися темпами. С помощью катализа были решены такие важные для технического прогресса проблемы, как фиксация азота воздуха, получение из нефти высококачественного моторного горючего, получение всех мономеров для производства синтетических каучуков, волокон, других полимерных материалов, полупродуктов органического синтеза и многое другое. Катализ — основное средство осуществления химических превращений в

Рис. 1. Схема опытной установки фирмы «Юлих» (ФРГ).
1 — паровая конверсия метана;
2 — метанирование; 3 — электричество;
4 — центральное тепло;
5 — промышленный пар.



промышленности. На основе катализа решаются и новые технические проблемы: получение жидкого топлива из угля и другого, нефтяного, сырья, осуществление более рациональных способов сжигания топлива, обезвреживание выбросов, использование солнечной энергии для получения веществ, богатых энергией, утилизация тепла ядерных реакторов на больших расстояниях.

Последнее показывает, что роль катализа в энергетике не ограничивается областью использования органических топлив. В качестве примера на рис. 1 представлена схема опытной установки фирмы «Юлих» (ФРГ), включающей эндотермическую реакцию паровой конверсии метана и экзотермическую реакцию метанирования окиси углерода [1]. Прорабатываются и другие комбинации реакций. Если заглянуть в более отдаленное будущее, когда энергетическая проблема будет полностью разрешена освоением термоядерного синтеза, то и тут перед катализом откроется обширная область синтезов разнообразных органических соединений из углекислоты атмосферы. Термоядерная энергия может быть использована для эндотермических реакций в неограниченных размерах без опасности перегрева земной поверхности.

Длительное время было распространено мнение о непознанности катализа, о том, что в его основе лежит особое рода воздействие, природу которого пытались открыть. Оказалось, что это не так. Катализ — чисто химический процесс как по проявлению, так и по существу.

Трудность протекания химической реакции, говоря в самой общей форме, заключается в том, что для образования новых соединений, новых химических связей должны быть разорваны определенные старые связи в реагирующих веществах. Затрачиваемая на это энергия в определенной степени компенсируется энергией, выделяющейся при образовании новых связей, но эта компенсация в большей или меньшей степени задерживается, и на пути реакции возникает энергетический барьер, преодоление которого и ограничивает ее скорость. Химическое взаимодействие реагентов в процессе реакции с другими веществами, входящими в состав активного комплекса, существенно влияет на процесс компенсации энергии разрыва старых связей. Определенные химические взаимодействия с некоторыми специфичными для данной реакции веществами-катализаторами могут улучшать компенсацию, снижать энергию активации и благодаря этому увеличивать скорость реакции, т. е. оказывать каталитическое действие [2]. Возможность каталитического воздействия зависит от соответствия химической природы катализатора химической природе реагирующих веществ и поэтому проявляется очень специфично. Химия представляет для поиска катализаторов практически неограниченное число веществ и их композиций. Это открывает широчайшие возможности изыскания и улучшения катализаторов, но чрезвычайно усложняет решение задачи предвидения каталитического действия. Часто выдвигаемое требование к теории предсказать оптимальный состав катализаторов для заданной ре-

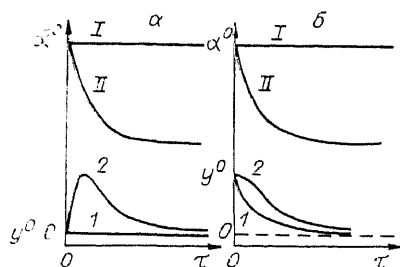
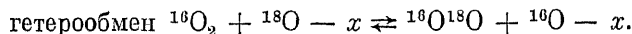
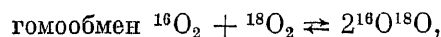


Рис. 2. Зависимость от времени изотопных переменных α (I, II) и y (1, 2) для диоксида с равновесным (а) и неравновесным (б) исходным распределением изотопных молекул при обмене различных типов — I (I, I), II (II, I) и III (II, 2).

акции невыполнимо и вряд ли станет возможно в обозримом будущем; необходим эмпирический поиск. Вместе с тем современная теория катализа оказывает существенную помощь этим поискам, подсказывая наиболее перспективные направления и формулируя частные закономерности для отдельных классов реакций и групп катализаторов. Важные идеи, используемые в современной теории и практике катализа, принадлежат А. А. Баландину, С. З. Рогинскому, В. А. Ройтеру и другим советским ученым.

Попытаюсь кратко изложить развиваемые нами представления на примере реакций окисления.

Изотопный обмен атомами кислорода. Основная трудность окисления диоксидом заключается в высокой энергии связи в молекуле O_2 (500 кДж/моль). Поэтому представляет интерес изучение простейшей каталитической реакции с участием диоксида — изотопный обмен, при котором также должны разрываться связи в молекуле O_2 :



Активными катализаторами реакции изотопного обмена являются оксиды переходных металлов. При этом при повышенных температурах наблюдается и гетерообмен с кислородом оксидов [3].

Исследуя одновременно оба процесса по изменению содержания тяжелого изотопа в газовой фазе (α) и отклонению от равновесия между симметричными и несимметричными молекулами (y), удалось раскрыть кинетику сложного процесса и установить, что обмен может протекать по трем механизмам [4].

I. Без участия кислорода катализатора.

II. С участием одного атома кислорода катализатора.

III. С участием двух атомов кислорода катализатора.

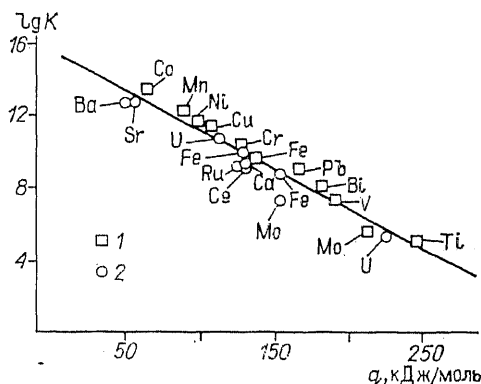
На рис. 2 представлены изменения переменных α и y при протекании обмена по этим механизмам [5].

По механизму I изотопный обмен в диоксиде протекает на нарушенных поверхности оксидов, возникающих, например, в результате высокотемпературной обработки в вакууме [6]. Этот тип обмена очень интересен тем, что протекает со значительной скоростью при низких температурах вплоть до 80 К, т. е. с очень малой энергией активации, несмотря на разрыв прочных связей в двух молекулах O_2 .

Основной интерес с точки зрения механизма реакций окисления представляет III тип обмена, осуществляемый в результате обратимой диссоциативной адсорбции диоксида. Естественно было предположить, что этот процесс зависит от энергии связи кислорода на поверхности катализатора. Разработанный в лаборатории В. В. Поповским и В. А. Сазоновым метод позволил измерять эту энергию по температурной зависимости дав-

Рис. 3. Зависимость скоростей изотопного обмена диоксида азота и диоксида азота от теплот адсорбции.

1 — обмен O_2 на оксидах; 2 — обмен N_2 на нитридах (573 К, 13 ГПа, К, молек./см²·с).



ления кислорода [7]. Эти результаты в дальнейшем были подтверждены и другими методами.

На рис. 3 показана зависимость констант скорости изотопного обмена на различных оксидах, протекающего по III механизму, от теплоты адсорбции кислорода на поверхности оксида. Линейная зависимость $\lg K - q$ наблюдается при изменении активности на восемь порядков. Сопоставление величин E и q , приведенное на рис. 4, показывает, что энергия активации обмена приблизительно равна теплоте адсорбции кислорода.

Интересно сопоставить эти данные с результатами исследования Г. И. Пановым и сотрудниками аналогичного процесса — гомомолекулярного обмена в диазоте на нитридах [8]. Хотя энергия диссоциации молекулы диазота на 460 кДж/моль больше, чем диоксида, скорость обмена при равных теплотах связывания совпадает (см. рис. 3). Это свидетельствует о том, что при диссоциативном связывании поверхностью оксидов диоксида, так же как и при связывании поверхностью нитридов диазота, компенсация энергии при разрыве и образовании связей в молекулах и между атомами и поверхностью катализаторов происходит чрезвычайно полно и единственным энергетическим барьером при десорбции является теплота десорбции. Истинная энергия активации адсорбции диоксида невелика. Ее можно оценить, сопоставляя результаты флешдесорбции кислорода, позволяющие определить энергию активации десорбции, с теплотой десорбции кислорода. Разность этих величин равна энергии активации адсорбции, составляющей, например, для Co_3O_4 — 17, NiO — 25, CuO — 15 кДж/моль.

Полное каталитическое окисление диоксидом простых молекул
Мы предприняли широкое исследование природы механизма каталитического окисления на оксидных катализаторах путем отдельного измерения скоростей стадий окисления катализатора кислородом и восстановления его окисляемым веществом и сопоставления со скоростью каталитической реакции в присутствии обоих компонентов и при одинаковом составе катализатора. Установлено (работы В. В. Поповского, Т. М. Юрьевой, Т. В. Андрушкевич, Б. И. Попова, В. И. Маршневой, Э. А. Мамедова), что при повышенных температурах реакции полного окисления водорода, CO , углеводородов и многих других органических веществ протекают по стадийному механизму с отдельным взаимодействием реагентов с катализатором. Стационарный состав поверхности оксидных катализаторов при наличии избытка кислорода в реакционной смеси очень близок к равновесному, достигаемому при обработке катализатора одним кислородом.

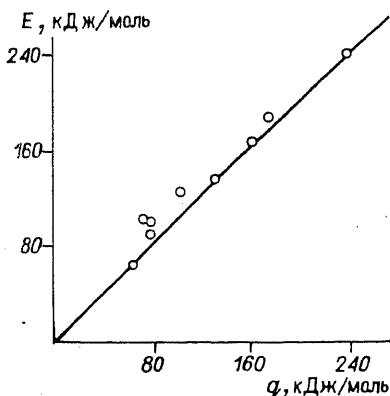


Рис. 4. Зависимость энергии активации обмена диоксида азота III типа от изостерической теплоты адсорбции.

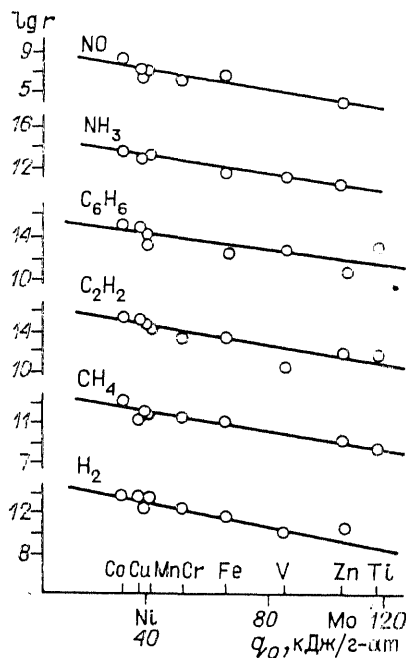


Рис. 5. Зависимость скоростей окисления водорода, метана, ацетилена, бензола, аммиака и разложения окиси азота от теплоты адсорбции кислорода.

Это означает, что более трудным этапом реакции окисления является отрыв кислорода от поверхности катализатора окисляемым веществом.

В соответствии с этим можно ожидать, что энергия активации этих реакций будет тем меньше, а скорости тем больше, чем меньше энергия связи кислорода на поверхности катализатора [9]. Экспериментальные исследования окисления водорода, метана, ацетилена, бензола, аммиака и других веществ доказали справедливость этого предположения (рис. 5). Сходные результаты получены и для других реакций. Их можно выразить уравнением, аналогичным правилу Бренстеда — Поляни:

$$E = E_0 + \alpha q_0. \quad (1)$$

Здесь E_0 и α — постоянные для данной реакции, причем α для всех реакций близко к 0,5. Отсюда следует, что свойства катализаторов в этих реакциях проявляются в одинаковой последовательности, хотя по абсолютной величине скорости окисления разных веществ на одном и том же катализаторе могут различаться на несколько порядков. Это свидетельствует о том, что свойства катализаторов определяются их взаимодействием с кислородом, взаимодействие же с окисляемым веществом для этой группы реакций существенно не сказывается.

Различия в скорости окисления различных веществ обусловлены необходимостью разрыва или ослабления определенных связей в окисляемой молекуле, что сказывается на величине E_0 в уравнении (1). При окислении парафинов — это связь C—H, а при окислении олефинов — двойная связь C=C, как показал В. Д. Соколовский [10].

Установленная зависимость позволяет подбирать катализаторы полного окисления, основываясь на величине энергии связи кислорода. Этот подход, широко используемый на практике, оказался полезным и для создания эффективных кислородных электродов в топливных элементах.

Сравнение АКА оксидов и кислородсодержащих солей переходных металлов

Оксиды, кислородсодержащие соли	Окисление СО 573 К, 1 % СО, молекул О ₂ , (атом·с)	Окисление Н ₂ 573 К, 1 % Н ₂ , молекул О ₂ , (ион·с)	Изотопный обмен в О ₂ 573 К, 13 гПа, молекул О ₂ , (атом·с)
CuO	10	0,23	—
CuSO ₄	0,2	0,0025	—
Fe ₂ O ₃	1,0	—	5·10 ⁻⁶
Fe ₂ MoO ₄	—	—	1,3·10 ⁻⁹
Co ₃ O ₄	—	—	5·10 ⁻³
CoMoO ₄	—	—	10 ⁻³

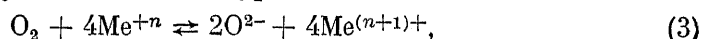
Это положение можно обобщить и на другие типы каталитических реакций:

$$E = E_0 + \sum \alpha_i q_i - \sum \alpha_j q_j, \quad (2)$$

где q_i — теплота разрываемых связей и q_j — теплота образующихся связей.

В реакциях парциального окисления дело обстоит сложнее. Оксидные катализаторы для этих реакций не должны содержать слабосвязанного активного кислорода, так как в противном случае желаемые продукты будут быстро доокисляться. На поверхности катализатора должен присутствовать лишь прочносвязанный кислород, но вследствие его малой активности решающее значение приобретает взаимодействие с катализатором окисляемого вещества, приведение его в форму, способную реагировать с прочносвязанным кислородом.

Влияние ближайшего окружения катионов в оксидных катализаторах на их каталитические свойства. Связывание катализатором кислорода и его удаление могут быть описаны уравнением



при этом предполагается, что кислород находится на поверхности оксидов в виде O^{2-} . Энергия этого взаимодействия зависит не только от нуклеофильности и электрофильности участвующих ионов, но и от характера их взаимодействия и ближайшего окружения. Это отчетливо проявляется при сопоставлении энергии связи кислорода и каталитической активности оксидов и солей с кислородсодержащими анионами. В последних эти свойства существенно ниже. Как показано в таблице, атомная каталитическая активность (АКА) меди в оксиде на два порядка выше, чем в сульфате или фосфате меди, а при сопоставлении активностей оксидов и молибдатов железа и кобальта различие составляет три и пять порядков. Существенные отклонения наблюдаются и для сложных оксидов. Так, в шпинелях превалирует АКА ионов в октаэдрических местах, активность феррита кобальта близка к активности оксида железа, а не кобальта. Вообще для сложных оксидных катализаторов, содержащих различные катионы, твердых растворов оксидов переходных металлов в инертных матрицах, цеолитов, содержащих катионы переходных металлов, установлено существование нескольких состояний катионов, отличающихся прочностью связи $\text{Me}-\text{O}$ и каталитическими свойствами. Различие определяется различным вкладом ковалентности в характер связи катиона с кислородом и координацией ближайшего окружения катионов.

Расщепление d -уровней в поле лигандов широко используется для объяснения каталитических свойств растворимых комплексов в гомогенном катализе. Вариация координационного окружения и природы лигандов явилась мощным средством регулирования каталитических свойств. Нам удалось показать, что этот фактор весьма существен и для активности твердых катализаторов.

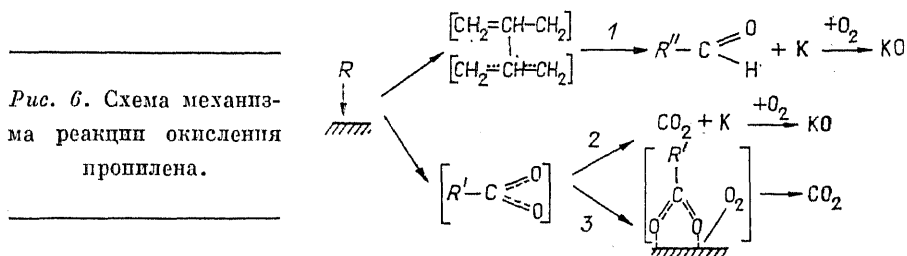
Зависимость каталитических свойств катионов переходных металлов от структуры ближайшего окружения исследована Т. М. Юрьевой и сотрудниками в отношении ряда каталитических реакций для сложных оксидных катализаторов, содержащих кобальт, никель, железо и медь [11]. Состояние катионов переходных металлов исследовалось с помощью ЭПР и оптических методов. Установлено, что прочность связи $Me-O$, окислительно-восстановительная характеристика катиона переходного металла, его адсорбционные и каталитические свойства в значительной степени определяются симметрией ближайшего окружения. Так, ионы Co , октаэдрические, легко меняющие заряд $Co(III)-Co(II)$, характеризуются малой энергией связи кислорода и, соответственно, высокой каталитической активностью в отношении реакций полного окисления. Ионы Co — тетраэдрические, стабилизируются в степени окисления $Co(II)$, не меняющейся при прогреве до 773 К как в кислороде, так и в водороде. Они характеризуются наличием прочносвязанного кислорода и малой активностью в отношении реакций полного окисления. Такая форма кобальта входит в состав селективных катализаторов парциального окисления углеводородов.

Для никеля также характерны два состояния, отличающиеся симметрией окружения и проявляющие различные свойства. В присутствии кислорода эти состояния представляют собой $Ni(II)$ — октаэдрический и $Ni(III)$ в местах иной симметрии окружения кислородом. В случае меди изменение симметрии окружения в ряду тетраэдр — октаэдр — плоский квадрат не приводит к смене степени окисления, однако окислительно-восстановительные свойства ионов, прочность связи $Cu-O$, адсорбционные и каталитические свойства в этом ряду существенно меняются [12].

Для сложных оксидных катализаторов в отношении реакций полного окисления при повышенных температурах сохраняется зависимость АКА от энергии связи кислорода. Кроме того, для катионов одинаковой координации справедливо правило постоянства АКА. Преимуществом сложных катализаторов обычно являются повышенная устойчивость и экономия активного компонента. Приготовление этих катализаторов требует в ряде случаев создания определенных структурных дефектов в матрице, обеспечивающих требуемую конечную координацию каталитически активных катионов. С этой целью в матрице вводятся определенные анионы, разрушаемые при дальнейшей обработке катализатора [13]. Таким путем Т. М. Юрьевой и сотрудникам удалось получить активные и стабильные медьсодержащие катализаторы для синтеза метилового спирта и низкотемпературной конверсии окиси углерода.

Парциальное каталитическое окисление органических соединений молекулярным кислородом. Каталитические процессы парциального окисления очень широко распространены в химической промышленности и служат как для получения кислородсодержащих органических соединений, так и для окислительного дегидрирования, аммонолиза, изомеризации и других процессов.

Как уже указывалось, для реакций парциального окисления недопустимо присутствие на поверхности катализатора слабосвязанного кис-



лорода из-за неизбежности дальнейшего окисления желаемых продуктов неполного окисления. Энергия связи кислорода на катализаторах частичного окисления должна быть выше 250 кДж/моль. Для взаимодействия со столь прочносвязанным кислородом окисляемого вещества необходима его активация в результате взаимодействия с катализатором. Характер этого взаимодействия определяет как скорость реакции, так и природу образующихся продуктов. Если в реакциях глубокого окисления наиболее важным фактором, определяющим активность катализатора, является энергия связи катализатора с кислородом, то в реакциях частичного окисления решающее значение имеет характер взаимодействия с катализатором окисляемого вещества при обязательном отсутствии на поверхности катализатора слабосвязанного кислорода. При всей полезности этих, установленных нами, положений они недостаточны для подбора катализаторов частичного окисления, представляющего собой гораздо более сложную задачу, чем в случае полного окисления.

В Институте катализа проведены широкие исследования взаимодействия окисляемого вещества с катализатором оптическими, радиоспектроскопическими, изотопными, термодесорбционными и другими методами (В. Д. Соколовский, А. А. Давыдов и сотрудники) [14—16]. Было установлено, что в общем случае наблюдается образование двух типов поверхностных образований: прочносвязанных структур карбонатно-карбоксилатного типа, превращающихся далее в продукты глубокого окисления, и слабосвязанных соединений, являющихся предшественниками продуктов частичного окисления. В качестве примера на рис. 6 приведена схема окисления пропилена на окисдных катализаторах. Образование продуктов частичного окисления (маршрут 1) происходит через слабосвязанную аллильную форму промежуточного взаимодействия с участием кислорода — катализатора по стадийному механизму. Продукты глубокого окисления образуются в результате превращения карбонатно-карбоксилатных структур по стадийному (маршрут 2) или слитному (маршрут 3) механизму.

Важнейшим с точки зрения предвидения каталитического действия оксидов в отношении реакций частичного окисления является вопрос о химической природе центров специфической активации окисляемых веществ с образованием промежуточных соединений — предшественников продуктов частичного окисления. На основании расчетных и экспериментальных результатов с учетом литературных данных В. Д. Соколовским показано, что олефин активируется путем диссоциации С—Н-связи с участием нуклеофильного кислорода поверхности катализатора. Следующий этап образования кислородсодержащих соединений — это присоединение к окисляемому веществу кислорода катализатора. Этот кислород должен обладать электрофильными свойствами и быть связанным с высокочarged катионом. Существенное значение имеет заряд промежу-

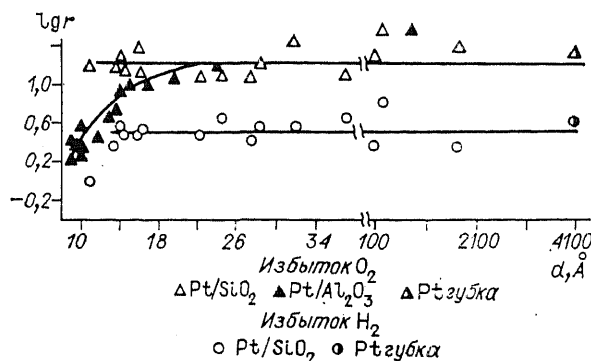


Рис. 7. Удельная каталитическая активность платины различной дисперсности на SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отношении реакции окисления водорода.

точного аллильного комплекса, зависящий для многих оксидных систем от положения уровня Ферми [10]. Развиваемый подход не может исключить необходимость эмпирических поисков, но позволяет более рационально их направлять и благодаря этому быстрее достигать полезных результатов. Проведенные исследования были использованы при разработке ряда практически важных процессов: получение безметанольного формальдегида окислением метилового спирта, окисление пропилена в акролеин и акролеина в акриловую кислоту, окисление *o*-ксилола во фталевый ангидрид, получение акрилонитрила окислительным аммонолизом пропана и пропилена и др.

Влияние воздействия реакционной среды на свойства оксидных катализаторов и кинетику реакций окисления. Химический подход к явлениям катализа позволил нам открыть важное явление воздействия реакционной смеси на свойства катализаторов. Показано, что твердые катализаторы под влиянием воздействия реакционной смеси меняют химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное стационарное состояние катализатора. Это справедливо для катализаторов всех классов, но наиболее подробно изучено нами для оксидных катализаторов в отношении реакций окисления [17, 18].

Изменения катализатора, как правило, связаны не с этапами каталитического процесса, а с побочными процессами, скорость которых меньше скорости каталитической реакции, а энергия активации выше. Решающий фактор — скорость этих изменений, скорость приближения к стационарному состоянию (время релаксации).

Если время установления стационарного состояния много меньше длительности каталитического процесса, то каталитическая реакция в основном протекает при стационарном состоянии катализатора. Тем не менее влияние реакционной среды и в этом случае имеет большое значение, так как оно определяет это стационарное состояние и отвечающие ему каталитические свойства. Отсюда вытекают важные для теории гетерогенного катализа следствия. На этой основе легко объяснить правило приблизительного постоянства удельной каталитической активности (УКА) катализаторов одинакового химического состава [19]. Под воздействием реакционной смеси такие катализаторы должны приходить в одинаковое стационарное состояние независимо от исходного состояния и предварительной обработки. Этим определяются границы возможного постоянства удельной каталитической активности, определяемые скоростью достижения стационарного состояния катализатора. Приведу пример из области металлов, а именно нанесенных платиновых катализаторов. В связи

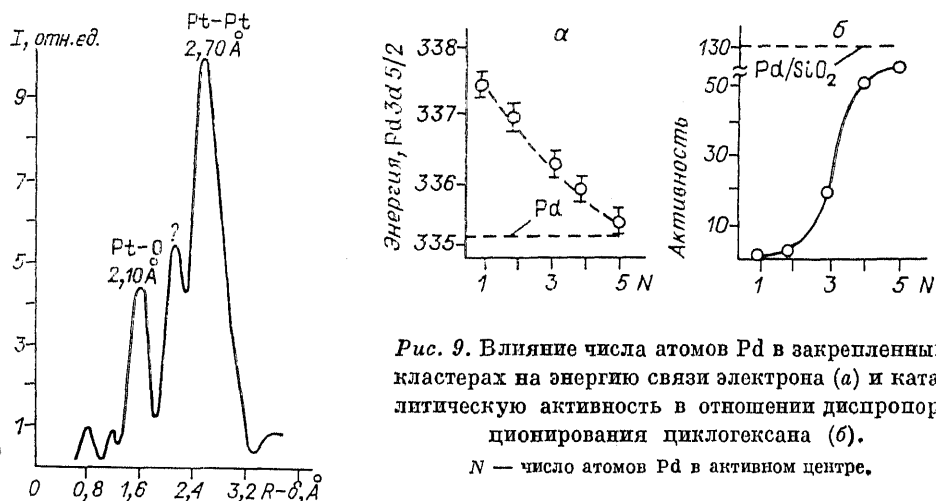


Рис. 9. Влияние числа атомов Pd в закрепленных кластерах на энергию связи электрона (а) и каталитическую активность в отношении диспропорционирования циклогексана (б).

N — число атомов Pd в активном центре.

Рис. 8. Кривая РРА для образца 2,9% Pt/SiO₂, полученного из [Pt(NH₃)₄Cl₂]Cl₂. Образец обработан 2,6 гПа O₂ при 573 К (EXAFS Pt).

с отдельными расхождениями в опубликованных данных В. И. Маршнева и сотрудники нашей лаборатории провели очень тщательное исследование платины, нанесенной на силикагель и оксид алюминия, в отношении реакции окисления водорода при широкой вариации условий [20]. Дисперсность платины контролировалась адсорбционными методами, электронно-микроскопическим и рассеиванием рентгеновских лучей под малыми углами.

Результаты приведены на рис. 7. Для платины, нанесенной на силикагель, УКА остается постоянной как в избытке водорода, так и в избытке кислорода при размере кристаллов платины от самых крупных до 1,2 нм. При этом размере в избытке кислорода наблюдается легкая тенденция к снижению УКА, но не выходящая за пределы возможной экспериментальной ошибки. При нанесении платины на γ -Al₂O₃ наблюдается значительное падение УКА уже для кристаллов, меньших 2,4 нм. Энергия активации для всех образцов равна 33 кДж/моль. Катцер и Сэйерс [21] в соответствии с данными, полученными методами EXAFS, связывали падение активности с электронным взаимодействием с носителем, снижающим электронную плотность очень малых кристаллов платины.

Спектр EXAFS, снятый К. И. Замараевым и сотрудниками с нашего образца платины на силикагеле с размером кристаллов меньше 2 нм (рис. 8), включает пики радиального распределения атомов платины с расстоянием Pt—Pt 0,27 нм и Pt—O 21 нм. Первая величина близка к расстоянию Pt—Pt для крупнокристаллической платины (0,277 нм). Уменьшения электронной плотности не удалось обнаружить.

Ранее высказывалось мнение, что с уменьшением размера кристаллов металла его каталитическая активность должна возрастать. Оказалось, что наблюдается обратная тенденция. Для достижения максимальной активности на единицу веса целесообразно увеличивать поверхность металла, но до предела сохранения металлических свойств. Интересно эти наблюдения сопоставить с наблюдениями Ю. И. Ермакова и В. А. Лихолобова с сотрудниками [22, 23] по атомной дисперсности (рис. 9). С увеличением числа атомов палладия в закрепленном кластере электронные свой-

ства по данным ЭСХА (энергия связи электрона) приближаются к металлическому палладию. Каталитическая активность в отношении диспропорционирования циклогексана проявляется, если число атомов в кластере больше или равно 3. При большем числе атомов в кластере его каталитические свойства повышаются и приближаются к каталитической активности массивного металла.

Изменение кинетики реакций гетерогенного катализа из-за влияния реакционной среды на свойства катализатора. Воздействие реакционной среды на свойства катализатора приводит к появлению в уравнениях кинетики реакций гетерогенного катализа множителя, выражающего влияние состава реакционной смеси на свойства катализатора [24]. В общем случае скорость реакции представляется следующим выражением:

$$r = F(C_i) = R(C_i) \cdot f(C_i), \quad (4)$$

где $F(C_i)$ — экспериментально наблюдаемая зависимость скорости реакции от концентраций компонентов реакционной смеси (C_i) в стационарном состоянии; $R(C_i)$ — множитель, характеризующий активность катализатора, определяемую его химическим составом, зависящим от состава реакционной смеси; $f(C_i)$ — концентрационная зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси при постоянном составе катализатора, отвечающая стехиометрии активного комплекса.

Установленные изменения формы кинетических уравнений в результате воздействия реакционной системы на свойства катализатора имеют общее значение для гетерогенного катализа, хотя и проявляются в разной степени для различных реакций. Особенно важно их учитывать при объяснении механизма каталитических реакций из кинетических данных.

Рассмотрим в качестве простейшего примера реакцию гомомолекулярного изотопного обмена. Для характеристики состояния оксидных катализаторов нецелесообразно использовать понятие степени заполнения поверхности кислородом, так как она всегда покрыта кислородом практически полностью. В зависимости от окисленности поверхности, которую будем характеризовать параметром X , меняется энергия связи кислорода на поверхности катализатора. На основании соотношения Бренстеда — Поляни зависимость энергии активации от степени окисленности может быть записана

$$E = E_0 \pm \alpha q; \quad q = q_0 + f(X) = q_0 + \int_0^X \frac{dq}{dX} dX. \quad (5)$$

Предположим, что теплота адсорбции линейно уменьшается с ростом X :

$$q = q_0 - cX. \quad (6)$$

Это предположение не имеет общего значения, возможны и другие формы зависимости. При сделанном предположении

$$\frac{dq}{dX} = -c; \quad E = E_0 \mp \alpha cX = E_0 \mp aX. \quad (7)$$

Для изотопного обмена кислорода, осуществляемого по III механизму, скорость обмена равна скоростям связывания диоксида и его удалению с поверхности:

$$r = K'_0 P \exp\left(-\frac{E'_0 + a_1 X}{RT}\right) = K''_0 \exp\left(-\frac{E''_0 - a_2 X}{RT}\right). \quad (8)$$

Здесь P — давление диоксида; X — параметр, характеризующий изменение окисленности по сравнению со стандартным состоянием; E'_0 и E''_0 — «истинные» энергии активации связывания и удаления кислорода при некотором стандартном состоянии, характеризующемся $X = 0$; a_1 и a_2 — коэффициенты, определяющие влияние изменения окисленности на энергии активации процессов связывания и удаления кислорода; r — скорость обмена; K'_0 и K''_0 — предэкспоненты констант скорости связывания и удаления кислорода.

Из условия равновесия:

$$X = \frac{RT}{a_1 + a_2} \ln \frac{K'_0}{K''_0} P + \frac{E''_0 - E'_0}{a_1 + a_2} = \frac{RT}{a_1 + a_2} \ln \frac{K'_0}{K''_0} P + \frac{q_0}{a_1 + a_2}, \quad (9)$$

подставив в (8), находим скорость обмена

$$\begin{aligned} r &= K''_0 \exp \left(- \frac{E''_0 - \frac{a_2 RT}{a_1 + a_2} \ln \frac{K'_0}{K''_0} P - \frac{a_2}{a_1 + a_2} q_0}{RT} \right) = \\ &= K''_0 \left(\frac{K'_0}{K''_0} P \right)^{\frac{a_2}{a_1 + a_2}} \exp \left(- \frac{E''_0 - \frac{a_2}{a_1 + a_2} q_0}{RT} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Интересно отметить два результата. Хотя скорость обмена лимитируется десорбцией, она возрастает с ростом давления кислорода с показателем степени между 0 и 1. Истинная энергия активации обмена выше кажущейся

$$E_{\text{ист}} = E_{\text{каж}} + \frac{a_2}{a_1 + a_2} q_0. \quad (11)$$

В общем случае положение усложняется тем, что степень окисленности X определяется не только соотношением скоростей стадий каталитического процесса, но и скоростями реакций окисления и восстановления катализатора, не входящими в основной маршрут каталитического превращения. Этот случай достаточно распространен.

В качестве примера приведу результаты исследования в нашей лаборатории С. А. Веняминовым окислительного дегидрирования бутена-1 и окисления окиси углерода на железосурьмяном катализаторе [25]. Экспериментальное изучение кинетики окислительного дегидрирования бутена при достижении стационарного состава катализатора для каждого состава реакционной смеси привело к уравнению

$$r = k C_{\text{C}_4\text{H}_8}^{0.5} \cdot C_{\text{O}_2}^{0.5}. \quad (12)$$

Далее была изучена кинетика импульсным методом при постоянном составе катализатора. В этих условиях скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации бутилена в первой степени и не зависела от концентрации кислорода, изменявшейся в широких пределах. Таким образом, при постоянном составе катализатора

$$r = k' C_{\text{C}_4\text{H}_8}. \quad (13)$$

Отсюда легко найти ту часть общего кинетического уравнения, которая

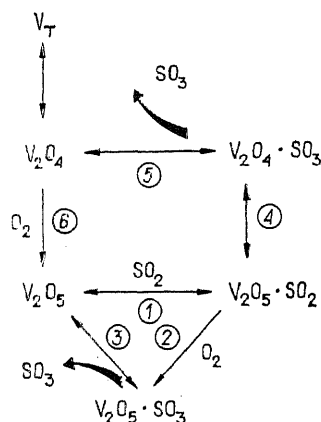
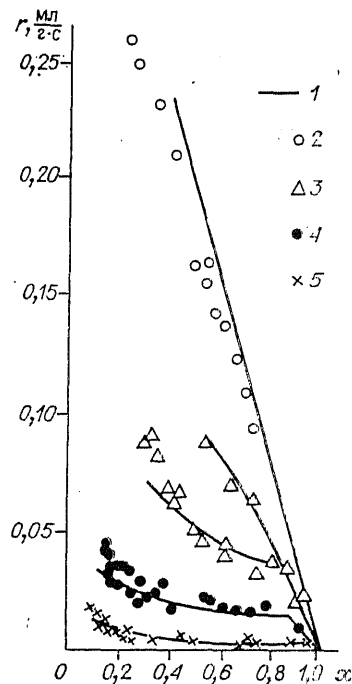


Рис. 10. Схема механизма реакции окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе.

Рис. 11. Зависимость скорости реакции окисления SO_2 от степени превращения. Начальные концентрации: SO_2 — 7,5%; O_2 — 11%.

1 — расчет; 2—5 — эксперимент: 2 — при 758 К, 3 — 733, 4 — 713, 5 — при 693 К.



определяется изменением свойств катализатора под воздействием реакционной смеси:

$$R(C_i) = \left(\frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}} \right)^{0,5}. \quad (14)$$

Это уравнение находится в полном согласии с изменениями энергии связи поверхностного кислорода, определенными экспериментально, в зависимости от степени восстановленности катализатора. Аналогичные кинетические зависимости найдены и при окислении окиси углерода.

Еще сложнее обстоит дело при реакции окисления диоксида серы на ванадиевых катализаторах. Особенностью этих катализаторов является жидкое состояние активного компонента, представляющего собой раствор пиросульфаванадата в пиросульфате калия. Кинетические исследования с одновременным измерением состава катализатора методом ЭПР показали, что реакция протекает по двум маршрутам (рис. 10): слитному (стадии 1—3), преобладающему при средних и высоких степенях превращения, и раздельному (стадии 1, 4—6), преобладающему при низких степенях превращения [26—28]. При низких температурах часть активного компонента может выкристаллизовываться в форме четырехвалентного ванадия, что приводит к существенному снижению активности. При температурах 733 К и ниже могут образовываться пересыщенные растворы. В результате в этой области состав и свойства катализатора не определяются однозначно составом реакционной смеси и температурой и наблюдается гистерезис активности [29]. Все это делает кинетическое описание процесса весьма сложным и не позволяет выразить его единым кинетическим уравнением. В. С. Шеплев и А. А. Иванов с сотрудниками составили полное математическое описание кинетики и программы, позволяющее вычислять

скорости реакции с помощью ЭВМ. В качестве примера на рис. 11 приведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Хорошее совпадение показывает пригодность этого кинетического описания в широком интервале температур (693—733 К) и степеней превращения (0,1—0,95). При 733 К наблюдаются две ветви: верхняя, отвечающая пересыщенным растворам, и нижняя, отвечающая равновесным растворам после кристаллизации части активного компонента. В частном случае средних и высоких степеней превращения общее описание приводит к кинетическому уравнению Борескова — Иванова, отвечающему слитному маршруту и найденному ранее эмпирически [30].

Я полагаю, что большая часть кинетических описаний должна включать изменение свойств катализатора под воздействием компонентов реакционной смеси.

Медленные релаксации. Если время релаксации велико по сравнению с длительностью работы катализатора, то появляется возможность осуществлять каталитический процесс при нестационарном состоянии катализатора. Это открывает новые возможности повышения интенсивности и избирательности каталитических реакций. Действительно, стационарное состояние катализатора, отвечающее заданному составу реакционной смеси и температуре, лишь случайно может совпасть с оптимальным в отношении его каталитических свойств. Более вероятно, что оптимальный состав отличается от стационарного.

Катализатор можно предварительно приводить в оптимальное состояние, обрабатывая в соответствующих условиях, и затем переводить в продуцирующий реактор. В процессе работы состояние катализатора будет меняться, приближаясь к стационарному, и для возвращения к оптимальному состоянию требуются либо периодическая продувка реактора регенерационной смесью, либо непрерывное извлечение части катализатора для регенерации в отдельном аппарате.

Каталитический процесс при нестационарном состоянии катализатора оказался эффективным для ряда окислительных реакций, в том числе для получения фталевого ангидрида из ортоксилола, окисления диоксида серы и многих других.

Одним из наиболее простых способов реализации нестационарного режима каталитического реактора может быть переключение направления подачи реакционной смеси в слое катализатора. При этом способе катализатор выполняет не только свою основную функцию — ускорение реакции, но также и функцию регенератора тепла, что позволяет исключить теплообмен через поверхность и благодаря этому во многих случаях существенно упростить конструкцию реактора [31].

На этой основе Ю. Ш. Матросом с сотрудниками разработаны каталитические реакторы для окисления диоксида серы в производстве серной кислоты с резко уменьшенной металлоемкостью, а также реакторы, позволяющие утилизировать отходящие газы цветной металлургии с переменной и низкой (до 0,7%) концентрацией [32]. Аппараты с нестационарным режимом можно использовать для обезвреживания разбавленных выбросов, содержащих горючие загрязнения, а в случае более концентрированных загрязнений — для использования тепла их окисления.

Ведутся исследования по использованию реакторов нестационарного режима в процессах синтеза аммиака и метанола и при получении серы из сероводорода.

В заключение следует вернуться к вопросу о состоянии теории катализа, в частности гетерогенного катализа.

В этом отношении часто высказываются пессимистические настроения. Так, американский ученый Хенней, специалист в области химии твердого тела, отмечает, что «немногие из проблем химии изучались столь же длительно и интенсивно, но без особого успеха, как проблема катализа». Полагаю, что это не так. Пессимизм и оптимизм в оценке прогресса теории катализа зависят от формулировки задачи. Пессимисты считают, что теория должна дать рецепты, программы нахождения катализаторов для определенных заданных реакций, для чего надо открыть некую таинственную особенность этого явления. Это неверно. Сущность явлений катализа, и в частности гетерогенного, лежит в промежуточном химическом взаимодействии с веществами — участниками реакции, которое облегчает компенсацию энергии разрыва старых связей и снижает благодаря этому энергетический барьер. Это взаимодействие разнообразно и сложно, но современные методы — электронной спектроскопии, радиоспектроскопии, оптические и другие — позволяют достаточно глубоко в них разобраться. Однако область катализа настолько широка в части как катализируемых реакций, так и используемых катализаторов, что об общих рецептах ставить вопрос невозможно. Частные же закономерности для отдельных групп реакций и катализаторов развиваются успешно и широко используются при решении практических задач. Таким образом, теория располагает правильным и плодотворным общим химическим подходом, а также экспериментальными и расчетными методами решения частных проблем, которые успешно используются. Они достаточно сложны, промышленные катализаторы включают большое число компонентов; так, катализатор окислительного аммонолиза пропилена включает восемь компонентов. Быстро возникают новые области для научных исследований: закрепленные комплексы с разнообразными лигандами, гомо- и гетерокластеры, полифункциональные катализаторы на основе цеолитов, много других новых систем и реакций. Открытие воздействия реакционной системы на твердые катализаторы чрезвычайно расширяет области исследования, значительно более сложным становится изучение кинетики. Возникновение всех этих проблем — следствие роста, углубленного развития всех направлений, громадных успехов практического использования катализа. Развитие теории за последнее время можно оценить как быстрое и плодотворное.

Катализ далек от исчерпания своих возможностей. Не сомневаюсь, что на его основе будут осуществлены коренные усовершенствования в ряде отраслей промышленности: химической, минеральных удобрений, нефтепереработки, углехимической, газовой, энергетической и многих других. Уверен, что ценный вклад в эти достижения внесут исследования механизма катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hohlein B., Menzer R., Range J.//Applied Catal.—1981.— V. 1, N 3/4.— P. 125—139.
2. Боресков Г. К.//Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций.— Черноголовка, 1977.— С. 3—17.
3. Боресков Г. К., Дансяк А. П., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 3.— С. 388—394.
4. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 4.— С. 624—629.
5. Boreskov G. K., Muzykantov V. S.//Annals of the New York Acad. of Sciences.— 1973.— V. 213.— P. 137—161.

6. Boreskov G. K. // Discuss. Faraday Soc. — 1966. — N 41. — P. 263—276.
7. Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А. // Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу. — М.: Наука, 1970. — Т. 1. — С. 343—354.
8. Kharitonov A. S., Boreskov G. K., Panov G. I., Pankratiev Yu. D. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1983. — V. 22, N 3/4. — P. 309—315.
9. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, № 1. — С. 7—24.
10. Соколовский В. Д. Исследование механизма окисления углеводородов и окиси углерода на окисных катализаторах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Киев, 1975.
11. Юрьева Т. М., Кузнецова Л. И., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1982. — Т. 23, № 2. — С. 264—275.
12. Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Кузнецова Л. И., Чигрина В. А. Роль координации в катализе. — Киев: Наук. думка, 1976. — С. 58—69.
13. Kuznetsova L. I., Yurieva T. M., Minyukova T. P. e. a. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1982. — V. 19, N 3/4. — P. 355—359.
14. Михальченко В. Г., Соколовский В. Д., Филиппова А. А., Давыдов А. А. // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, № 5. — С. 1253—1259.
15. Михальченко В. Г., Соколовский В. Д., Боресков Г. К. и др. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1974. — V. 1, N 2. — P. 215—221.
16. Mikhailchenko V. G., Davydov A. A., Budneva A. A. e. a. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1975. — V. 2, N 1/2. — P. 163—170.
17. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1958. — Т. 32, № 12. — С. 2739—2746.
18. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1959. — Т. 39, № 9. — С. 1969—1975.
19. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М., 1955. — С. 5—28.
20. Маршнев В. И., Боресков Г. К., Панкратова Г. А., Соломenniиков А. А. // Кинетика и катализ. — 1982. — Т. 23, № 6. — С. 1349—1357.
21. Katzer T. R., Schultz T. M., Sayers D. E. Deactivation of Pt/Al₂O₃ during NO reduction and NH₃ oxidation. — 1981, SSRL Report, 81/02, VII. — P. 2.
22. Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ждан П. А. и др. // Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22, № 5. — С. 1247—1252.
23. Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И. // Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22, № 6. — С. 1475—1479.
24. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21, № 1. — С. 5—16.
25. Боресков Г. К., Веняминов С. А., Сазонова Н. Н. // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 240, № 3. — С. 619—622.
26. Полякова Г. М., Боресков Г. К., Иванов А. А. // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12, № 3. — С. 666—671.
27. Боресков Г. К., Полякова Г. М., Иванов А. А., Мاستихин В. М. // Докл. АН СССР. — 1973. — Т. 240, № 3. — С. 626—629.
28. Boreskov G. K., Ivanov A. A., Balzhinimaev B. S., Karnatovskaya I. M. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1980. — V. 14, N 1. — P. 25—29.
29. Иванов А. А., Полякова Г. М. // Механизм и кинетика каталитических процессов. — Новосибирск, 1977. — С. 63—81.
30. Боресков Г. К., Буянов Р. А., Иванов А. А. // Кинетика и катализ. — 1967. — Т. 8, № 1. — С. 153—159.
31. Боресков Г. К., Матрос Ю. Ш., Киселев О. В., Бунимович Г. А. // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 237, № 1. — С. 160—163.
32. Полищук М. А., Матрос Ю. Ш., Бунимович Г. А. // Каталитическая очистка газов. — Новосибирск, 1981. — Т. 2. — С. 6—9.

II. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ДИКИСЛОРОДА

[*Catalysis: Science and Technology.* —
1982. — V. 3. — P. 40—137]

1. ВВЕДЕНИЕ

Дикислород является наиболее распространенным окислительным реагентом, и значительная часть реакций окисления с его участием осуществляется путем гетерогенного катализа. Многие из этих каталитических реакций лежат в основе важных отраслей химической промышленности, например производства серной кислоты, азотной кислоты, многочисленных кислородсодержащих органических соединений, получаемых селективным окислением дикислородом углеводородов и других органических веществ. Каталитические реакции полного окисления дикислородом широко используются для обезвреживания выхлопных газов промышленности и транспорта, содержащих органические вещества и оксид углерода. В последнее время каталитическое окисление топлив начинает использоваться в энергетических установках. Взаимодействие дикислорода с водородом и оксидом углерода служит в качестве модельных реакций в теоретических исследованиях гетерогенного катализа.

[ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДИКИСЛОРОДА

При образовании дикислорода из атомов электроны располагаются на молекулярных орбиталях

$$(\sigma_1)^2 (\sigma_2^*)^2 (\sigma_2)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^2,$$

что отвечает порядку связи, равному двум, и наличию двух незаполненных электронов на разрыхляющей орбитали π^* . Это основное триплетное парамагнитное состояние дикислорода, ${}^3\Sigma_g^-$. Спаривание электронов на орбитали π^* приводит к синглетному возбужденному состоянию дикислорода, ${}^1\Delta_g$. Энергия этого состояния относительно основного 94 кДж/моль, излучательное время жизни в вакууме 2700 с и в газовой фазе при давлении 1 атм — $5 \cdot 10^{-2}$ с. Вторая форма синглетного кислорода ${}^1\Sigma_g^+$ обладает повышенной энергией по сравнению с триплетной на 157 кДж/моль. Время жизни в вакууме 7 с. Сродство к электрону дикислорода составляет 92 кДж/моль. Связывание электронов с образованием ионов O_2^- (надпероксидный ион) и O_2^{2-} (пероксидный ион) ослабляет связи и приводит к увеличению расстояния между атомами (табл. 1). Отнятие электрона с образованием O_2^+ , наоборот, упрочняет связь.

Таблица 1

Энергии связи в диоксигене и его ионах

Состояние кислорода	Энергия связи, кДж/моль	Порядок связи	Расстояние между атомами, Å	ν_{O_2} , см ⁻¹
O_2^+	640	2,5	1,12	—
O_2	494	2	1,21	1580
O_2^- надпероксидный ион	394	1,5	1,26	1097
O_2^{2-} пероксидный ион	—	1	1,49	802

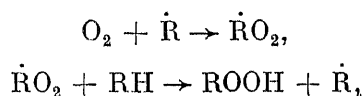
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИОКСИГЕНА

Высокая энергия диссоциации затрудняет поэтапное присоединение кислорода. Для того чтобы присоединение кислорода с диссоциацией было энергетически выгодным, необходимо одновременное связывание обоих атомов с энергией не менее 250 кДж/атом.

Реакции гомогенного окисления диоксигеном в газовой фазе протекают всегда по цепному механизму. Так, например, взаимодействие водорода с кислородом осуществляется по схеме разветвляющихся цепей с участием радикалов Н и ОН. Разрыв связи в диоксигене облегчается благодаря его взаимодействию с атомом водорода, обладающим значительной избыточной энергией по сравнению с H_2 . Эта энергия накапливается за счет образования воды на предыдущих стадиях. За счет свободной энергии образования воды из H_2 и O_2 концентрация радикалов, ведущих реакцию, значительно превышает равновесную.

Давно установлено влияние поверхности некоторых твердых тел на цепные реакции в газовой фазе, проявляющееся как в обрыве цепей в результате связывания радикалов твердым телом, так и в зарождении активных частиц в результате поверхностных химических реакций. Подробно исследованы гетеро-гомогенные реакции, при которых цепи зарождаются на поверхности, но значительная часть химического превращения протекает в прилегающем к поверхности объеме газовой фазы. Таким образом, возможен класс гетерогенных каталитических реакций окисления диоксигеном, в котором роль твердых катализаторов заключается в возбуждении цепной реакции путем генерации первичных активных центров — радикалов. Эта группа составляет, однако, ничтожную долю многочисленных гетерогенных каталитических реакций окисления диоксигеном.

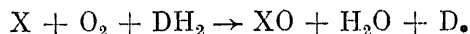
Гомогенное жидкофазное окисление диоксигеном также часто осуществляется по цепному механизму. При этом диоксиген участвует в стадиях цепного процесса без диссоциации, например, по схеме:



здесь RH — окисляемое вещество; \dot{R} — свободный радикал; \dot{RO}_2 — пероксидный радикал; $ROOH$ — гидропероксид. Последующее разложение гидропероксида, в котором связь между атомами кислорода существенно ослаблена, приводит к образованию устойчивых продуктов реакции и до-

полнительных радикалов, разветвляющих реакцию цепь (так называемое «вырожденное» разветвление). Медленной стадией является образование первичных радикалов, которое может быть ускорено введением катализаторов.

При ферментативном катализе реакций окисления цепной механизм не имеет места. Трудность, вызываемая высокой энергией диссоциации диоксида, преодолевается путем одновременного связывания обоих атомов кислорода. При действии монооксида один атом кислорода входит в субстрат (X), образуя окисленный продукт, второй же восстанавливается до воды. Для этого необходим «внешний» донор водорода (DH₂):



Роль донора водорода выполняют определенные соединения, участвующие в сложных циклах сопряженных реакций. При действии диоксида оба атома кислорода присоединяются к одной молекуле субстрата, но в разных местах.

Гетерогенный катализ окисления диоксидом на твердых катализаторах в подавляющем большинстве случаев протекает при равновесном распределении энергии в системе, что исключает цепной механизм.

При наиболее распространенном *раздельном* (стадийном) механизме реакции окисления с катализатором одновременно связываются оба атома кислорода в результате диссоциативной хемосорбции диоксида. На переходных металлах и их соединениях этот процесс протекает с большой скоростью и малой энергией активации. Поскольку при этом разрывается прочная связь (500 кДж/моль) в молекуле диоксида, большая скорость указывает на очень высокую степень компенсации энергии при хемосорбции диоксида. В последующих этапах реакции окисляемое вещество раздельно взаимодействует с хемосорбированными атомами кислорода. Наиболее трудный этап связан с отрывом кислорода от катализатора. В тех случаях, когда раздельный механизм снижает молекулярность реакции (число молекул реагента, реагирующих при превращении одного активного комплекса наиболее трудного этапа), он выгоден благодаря уменьшению суммарной энергии разрыва связей. В большинстве случаев его преимущество связано с высокой степенью компенсации энергии разрыва старых связей на всех этапах. Раздельный механизм преобладает в реакциях окисления при повышенных температурах. При температурах, близких к обычным, окисление диоксидом часто протекает по *слинному* механизму, когда в состав активного комплекса на поверхности катализатора входят одновременно как диоксид, так и молекулы окисляемого вещества. Наблюдаются и промежуточные механизмы. Более подробно механизмы реакций каталитического окисления будут рассматриваться ниже в связи с обсуждением конкретных реакций.

Каталитической активностью в отношении реакций окисления диоксидом обладает очень большое число твердых веществ, главным образом включающих в свой состав металлы с незаполненными *d*-оболочками. В меньшей степени активны вещества, содержащие металлы с незаполненными *f*-оболочками. В металлическом состоянии наибольшей активностью обладают Pt, Ir, Ag. Никель и кобальт сохраняются в форме металлов только в реакционных смесях, содержащих значительный избыток окисляемого вещества. В этих условиях их каталитическая активность очень велика. Наибольшее распространение в качестве катализаторов окисления диоксидом благодаря их активности и устойчивости имеют оксидные соединения переходных металлов. Большинство катализаторов, ис-

пользуемых в промышленности для полного или селективного окисления, представляют собой различные комбинации оксидов преимущественно переходных металлов. Другие соединения переходных металлов, как, например, карбиды, также обладают высокой каталитической активностью в отношении рассматриваемых реакций.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИКИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

МЕТАЛЛЫ

Взаимодействию диоксида азота с поверхностью металлов посвящено большое число работ [1]. Однако во многих случаях эксперименты выполнены при недостаточной очистке поверхности. Измерения, проведенные в последнее время с помощью Оже-спектроскопии и электронной спектроскопии, показали, что предварительная тренировка исследуемых металлов в большинстве старых работ оставляла на поверхности большое число примесей, которые могли исказить полученные результаты.

За последние годы в быстро нарастающем темпе стали публиковаться результаты исследований хемосорбции на металлах, поверхность которых очищалась путем тренировки в высоком вакууме (10^{-8} Па) и чистота контролировалась методами электронной спектроскопии. Эти исследования показали, что хемосорбция кислорода на чистых поверхностях большинства металлов протекает очень быстро. Коэффициент прилипания при комнатной температуре лежит в интервале 0,1—1 (табл. 2) и на многих металлах близок к единице. Это отвечает очень малой величине энергии активации хемосорбции. Исключение составляют поверхности граней (111) и (100) платины [2—8] и поверхность серебра [9, 10], на которых скорость хемосорбции кислорода значительно меньше, а также поверхность золота [11, 12], на которой хемосорбция протекает с высокой энергией активации.

Хемосорбция кислорода в молекулярной форме (α -форма) обнаруживается на металлах только при низких температурах [13—16]. При повышении температуры до 200—300 К адсорбированный молекулярный кислород десорбируется или переходит в более устойчивое атомарно адсорбированное состояние (β -форма). Последнее обстоятельство затрудняет прямое обнаружение молекулярной хемосорбции кислорода. Ясно выявлена и наиболее подробно изучена молекулярная хемосорбция кислорода на платине [14—16], протекающая при 100 К. Доказательством молекулярного характера этой формы адсорбции является сохранение изотопного состава молекул после адсорбции и десорбции. Десорбция протекает по закону первого порядка с энергией активации около 25 кДж/моль. При молекулярной хемосорбции кислорода на переходных металлах, вероятно, осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами кислорода и атомами металла. Образующаяся связь, возможно, подобна координационной связи в комплексах, содержащих молекулярный кислород [17].

Роль молекулярных форм адсорбированного кислорода в каталитических реакциях окисления на металлах, по-видимому, невелика. Можно предположить, что наблюдаемый на ряде металлов при 200—300 К гомо-

Таблица 2

Начальный коэффициент прилипания (S_0) при хемосорбции кислорода на металлах (300 К, $P_{O_2} = 10^{-6} - 10^{-4}$ Па)

Металл	S_0	Литературный источник
W(100)	1,0	[64, 65]
Ni(100), (111), (110)	1,0	[66—69]
Ru(001)	0,75	[19]
Ir(110)	0,25	[70, 71]
Pd(111)	0,3	[72]
Pt[6(111) × (100)]*	0,12	[73]
Pt[10÷20(111) × (100)]	0,1	[4]
Pt(111)	10^{-3}	[4, 5]
Pt(111)	$7 \cdot 10^{-7}$	[74]
Ag(111)	$3 \cdot 10^{-5}$	[75]
Au(111)	Нет адсорбции кислорода	[11]
Au[6(111) × (100)] п поликристаллическое		[11, 12]

* Обозначение ступенчатых поверхностей предложено Саморди [79]. Pt[6(111) × (100)] означает шесть атомных рядов террасы с ориентацией (111), затем ступенька монокристаллической высоты с ориентацией (100) и т. д.

молекулярный изотопный обмен кислорода включает этап молекулярной хемосорбции.

Кларксон и Сирилло наблюдали при 300 К на серебре, нанесенном на пористый кварц, адсорбцию кислорода в молекулярной форме с частичным (около 0,02%) образованием O_2^- . Отмечена корреляция между концентрацией ионов O_2^- и каталитической активностью серебра в отношении окисления CO [18]. При комнатной и более высоких температурах хемосорбция кислорода на металлах происходит в диссоциативной форме. На рис. 1 приведены кривые десорбции кислорода, полученные после предварительной адсорбции O_2 при 78 К. Низкотемпературный пик соответствует молекулярно-адсорбированному кислороду (α -форма), а высокотемпературный пик — диссоциативно адсорбированному кислороду (β -форма). На иридии кислород в молекулярной форме не адсорбируется. Основные характеристики адсорбированного кислорода приведены в табл. 3. Теплота адсорбции для α -формы существенно меньше, чем для β -формы [80, 81].

Исследования адсорбции диоксида на отдельных гранях монокристаллов показали, что во многих случаях кислород образует упорядоченные адсорбционные слои (табл. 4). При малых степенях заполнения и температуре, близкой к комнатной, хемосорбированный кислород образует двумерную решетку, симметрия которой определяется симметрией грани металла. При этом не происходит существенных изменений структуры поверхности грани металла и атомы кислорода ковалентно связываются с поверхностным слоем атомов металла. Эти структуры принято называть идеальными адсорбционными слоями, при их образовании межатомные

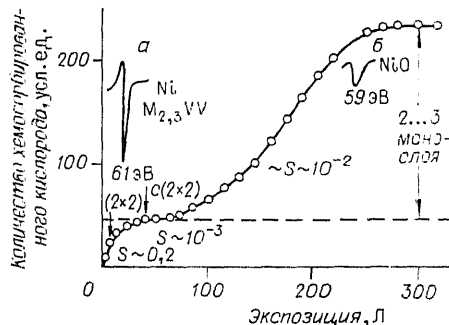
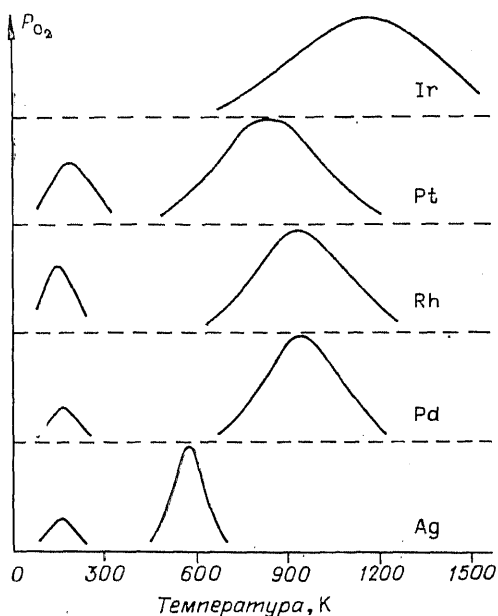


Рис. 2. Кинетика сорбции кислорода на грани Ni(100) при 300 К. На рисунке приведены Оже-спектры никеля в области адсорбции (а) и в области образования трехмерной фазы NiO (б).

Рис. 1. Низкотемпературная адсорбция кислорода на металлах (кривые десорбции после предварительной адсорбции кислорода при 78 К).

связи в металле не нарушаются. При комнатной температуре идеальные упорядоченные адсорбционные слои кислорода образуются на гранях Ni (111), Ru (001), Pd (111), Ir (111), Ag (110). При повышении температуры адсорбированный кислородный слой может обратимо разупорядочиваться, как это происходит на поверхности рутения и серебра [19, 20]. Упорядоченные слои адсорбированного кислорода на гранях (111) палладия и иридия при нагревании растворяются в объеме металла [21, 22]. Хемосорбция кислорода на гранях Cu (111), Ag (111), (100) и Pt (110) даже при комнатной температуре не приводит к образованию упорядоченных адсорбированных слоев. В некоторых случаях температурное разупорядочивание не полностью обратимо.

При увеличении количества адсорбированного кислорода идеальный адсорбированный слой может превращаться в двухмерный поверхностный оксид. Это явление называется реконструктивной хемосорбцией, так как приводит к нарушению металлической связи в поверхностном слое металла и вызывает существенные изменения структуры поверхности. При реконструктивной хемосорбции валентное состояние атомов металла, связанных с кислородом, по-видимому, существенно отличается от первоначального и приближается к валентному состоянию атомов металла в объемных оксидах. Свидетельством перехода адсорбции в реконструктивную форму является изменение дифракционной картины, теплоты хемосорбции и свойств хемосорбированного кислорода. Относительно легко образование двухмерных оксидов происходит на поверхностях никеля ($\Theta > 0,25$), серебра ($\Theta > 0,33$) и рутения ($\Theta > 0,5$) и только при высоких температурах поверхностные двухмерные оксиды образуются на Pd, Ir, Pt и Au.

Реконструктивная хемосорбция кислорода в зависимости от условий может проявляться в нескольких формах, о чем свидетельствует изменение картины ДМЭ. При повышенных температурах реконструктивная адсорбция может сопровождаться растворением кислорода в объеме металла,

Таблица 3
Низкотемпературная адсорбция кислорода на Pt, Rh, Ir

Металл	Форма адсорбции	$T_{\text{дес}}, \text{K}$	$E_{\text{дес}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta\varphi, \text{эВ}$
Pt	α -молекулярная	190	40	1,4
	β -диссоциативная	850	220	
Rh	α -молекулярная	150	37	0,9
	β -диссоциативная	950	240	
Ir	α -молекулярная	Не обнаружено		1,2
	β -диссоциативная	1150	300	

Примечание. $T_{\text{дес}}$ — температура максимума пика в спектре десорбции; $E_{\text{дес}}$ — энергия активации десорбции, рассчитанная из термодесорбционного спектра; $\Delta\varphi$ — изменение работы выхода при адсорбции кислорода при 78 К.

прилежащем к поверхности, и далее приводить к образованию трехмерного оксида в условиях, отвечающих его термодинамической устойчивости. Образованию трехмерного оксида предшествует индукционный период, связанный с возникновением зародышей трехмерной фазы оксида (рис. 2). Индукционные периоды наблюдаются в ходе адсорбции и при переходе от одной двумерной поверхностной структуры к другой. На рис. 3 приведены изменения коэффициента прилипания при хемосорбции кислорода на Ni(110) при 300 К и на Ni(100) при 423 К. Образованию каждой новой поверхностной структуры предшествует индукционный период. Соответственно на кривой «коэффициент прилипания — степень заполнения» появляются несколько минимумов [23]. Для большинства металлов коэффициент прилипания первоначально с ростом степени заполнения сохраняет постоянное значение. Это объясняется связыванием кислорода в так называемое преадсорбционное состояние с дальнейшим перемещением по поверхности и более прочным связыванием на границе соответствующей двумерной фазы. При приближении к завершению заполнения поверхности этой фазой коэффициент прилипания резко падает.

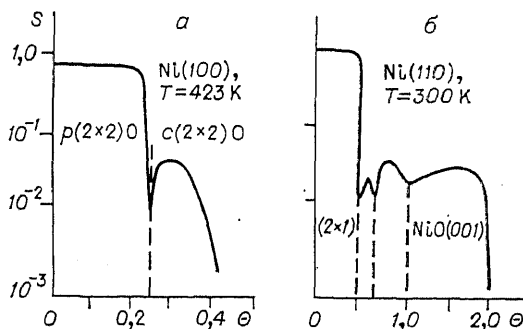


Рис. 3. Зависимость коэффициента прилипания (S) от степени заполнения поверхности (Θ) при хемосорбции кислорода на Ni(100) при 423 К (а) и на Ni(110) при 300 К (б).

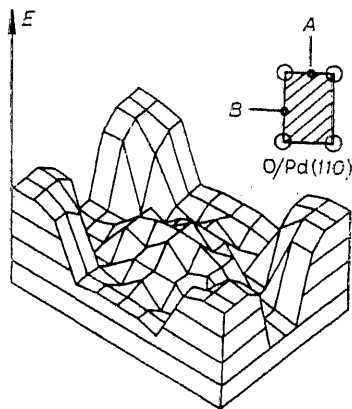


Рис. 4. Изменение энергии связи кислорода с металлом в зависимости от положения атома кислорода на грани Pd(110) [27, 259].

Т а б л и ц а 4
Поверхностные структуры, образующиеся при хемосорбции кислорода на металлах

Металл	Поверхностные структуры	Литературный источник
W(100)	(2×1)O, (5×1)O (4×1)O (2×2)O Фасетки	[64, 65]
Ni(100)	<i>p</i> (2×2)O <i>c</i> (2×2)O (001)NiO	[66, 67]
Ni(111)	(2×2)O ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) — R — 30° — O (111), (100)NiO	[66, 68, 257]
Ni(110)	(3×1)O, (2×1)O	[66, 69]
Ru(001)	(2×2)O	[19]
Ir(110)	Микрофасетки (111) Структура 2(1D)O	[70, 71]
Ir(111)	(2×1)O дифракционная картина (2×2)O	[24]
Pd(111)	(2×2)O ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) — R — 30° — O	[72]
Pt(111) и ступенчатые поверхности	(2×1)O дифракционная картина (2×2)O	[4, 5, 73]
Ag(111)	Не образуются при P_{O_2} до 10^{-3} Па, $T = 300$ К; структура (4×4)O при $T = 450$ К, $P_{O_2} = 10$ Па	[75, 76]
Au(111)	Не образуются при 300 К; при $T = 800$ К структура поверхностного оксида	[11]

Поверхностная диффузия хемосорбированных атомов кислорода требует определенной энергии активации, изменяющейся для отдельных металлов от 55 до 80 кДж/г-атом [24—26], что составляет только около 20% от энергии связи кислорода. Наличие энергии активации поверхностной диффузии, вероятно, связано с изменением энергии связи кислорода вдоль поверхности. На рис. 4 приведены результаты расчета полуэмпирическим методом энергии связи кислорода на поверхности грани Pd (110) [27]. Наиболее выгодны короткие мостиковые связи с расположением атома кислорода между двумя атомами металла, как показано на рис. 5 [28].

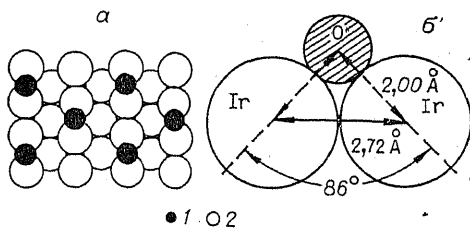
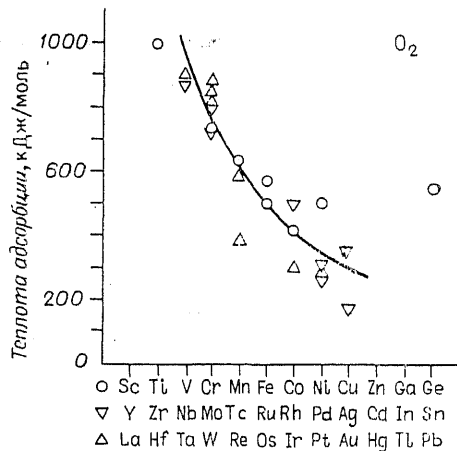


Рис. 5. Адсорбция кислорода на Ir (110). а — расположение атомов кислорода (1) и иридия (2); б — расстояние между атомами и угол связи [28, 259]

Рис. 6. Теплоты адсорбции кислорода на поликристаллических поверхностях переходных металлов [29]. Для серебра добавлены новые данные [77, 78].



Следует отметить, что растворенный кислород значительно менее реакционно-способен в отношении окисляемых веществ, чем хемосорбированный.

Результаты, указывающие на образование при хемосорбции упорядоченных адсорбционных слоев, имеют фундаментальное значение для гетерогенного катализа и могут потребовать в ряде случаев коренных изменений привычных представлений о равновесии и кинетике хемосорбции. В связи с этим очень важной задачей является изучение хемосорбции кислорода на чистых поверхностях металлов, но при давлениях, приближающихся к давлениям практического осуществления каталитических процессов.

Для протекания каталитических реакций окисления диоксидом существенное значение имеет энергия связи кислорода с металлом, q_0 (кДж/г-атом). Она может быть вычислена из теплоты адсорбции диоксида, ($q_{\text{адс}}$ кДж/моль) и энергии диссоциации диоксида на атомы, равной 500 кДж/моль.

$$q_0 = 1/2 (q_{\text{адс}} + 500). \quad (1)$$

Теплоты адсорбции могут быть определены в результате прямых калориметрических измерений, вычислены из температурной зависимости равновесного давления при постоянных степенях заполнения по уравнению Клаузиуса — Клапейрона или найдены из данных термодесорбции. Последний метод позволяет вычислить энергию активации десорбции:

$$E_{\text{дес}} = E_{\text{адс}} + q_{\text{адс}}, \quad (2)$$

отличающуюся от теплоты адсорбции на величину энергии активации адсорбции. Поскольку адсорбция кислорода на чистых поверхностях металлов протекает с очень малой энергией активации, т. е. $E_{\text{адс}} \approx 0$, то допустимо принимать

$$E_{\text{дес}} \approx q_{\text{адс}}. \quad (3)$$

На рис. 6 представлены теплоты адсорбции кислорода на поликристаллических образцах переходных металлов [29]. Наблюдается отчетливое снижение $q_{\text{адс}}$ с ростом порядкового номера в пределах отдельных периодов; в пределах групп изменения теплот хемосорбции невелики. Теплоты адсорбции на отдельных металлах возрастают с увеличением теплот образования высших оксидов, отнесенных на один атом кислорода (рис. 7)

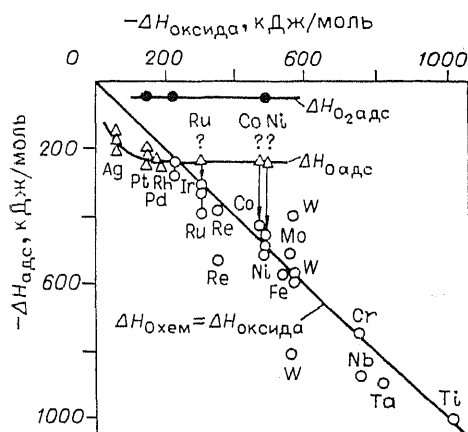


Рис. 7. Зависимость теплоты адсорбции кислорода на переходных металлах от теплоты образования высшего оксида (на два атома кислорода) [293].

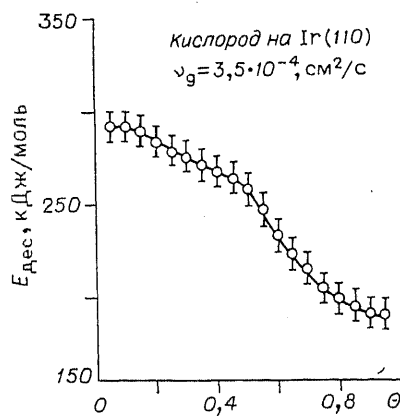


Рис. 8. Изменение энергии активации десорбции кислорода на Ir (110) от степени заполнения [30, 259].

[29]. Следует отметить, что для большинства металлов теплоты хемосорбции совпадают с теплотой образования высших оксидов. Для Pt теплота хемосорбции значительно выше теплоты образования оксида; в то же время для Ni начальная теплота хемосорбции ниже, но при длительной выдержке становится равной теплоте образования оксида.

Данные по теплотам хемосорбции на отдельных гранях монокристаллов немногочисленны и они существенно расходятся. Различия теплот для разных граней одного металла не выходят за пределы экспериментальных ошибок.

По мере роста степени заполнения теплота адсорбции кислорода уменьшается (рис. 8) [30]. Это может быть связано с неоднородностью поверхности, с взаимодействием адсорбированных атомов, а также с изменением электронных характеристик поверхности металла с ростом степени заполнения.

ОКСИДЫ

При исследовании адсорбции кислорода на оксидах остается неопределенным исходное состояние адсорбента, так как содержание кислорода в объеме и, особенно, в приповерхностных слоях оксидов не отвечает строго стехиометрии и зависит от температуры и давления кислорода. Тренировка в вакууме с целью удаления с поверхности загрязнений приводит к обеднению кислородом приповерхностных слоев. Трудно провести границу между адсорбированным кислородом и кислородом самого оксида. Поэтому основной целью исследователей было определение энергии связи кислорода на поверхности оксида при определенных условиях его предварительной обработки.

В работах [31—33] для определения энергии связи кислорода на поверхности оксидов образцы прогревались при 773 К в вакууме для удаления примесей, после чего обрабатывались при той же температуре в кислороде (1300 Па), охлаждались до 323 К и откачивались в течение часа.

Таблица 5

Энергия связи кислорода на поверхности оксидов в зависимости от количества удаленного кислорода, кДж/моль

Оксид	Стандартное состояние	Количество удаленного кислорода, % монослоя			Оксид	Стандартное состояние	Количество удаленного кислорода, % монослоя		
		1	3	5			1	3	5
Co ₃ O ₄	67	100	151	171	Fe ₂ O ₃	142	147	151	—
CuO	75	88	113	142	V ₂ O ₅	180	217	—	—
NiO	79	100	125	142	ZnO	226	250(0,5)	—	—
MnO ₂	84	125	—	—	TiO ₂	247	—	—	—
Cr ₂ O ₃	109	109	109	155	PbO	167	167	167	—

Это состояние принималось за стандартное. Энергия связи кислорода на поверхности оксида определялась из температурной зависимости равновесного давления кислорода. Количество кислорода, переходящего в газовую фазу в процессе измерений, не превышало 0,1% от монослоя. Энергия связи кислорода определялась и после удаления определенных количеств кислорода с поверхности образца. Результаты представлены в табл. 5. Для оксидов железа и свинца частичное удаление кислорода не меняет энергию связи, для остальных оксидов она существенно возрастает.

Определение энергии связи кислорода на поверхности оксидов было повторено Жоли [34], получившим близкие значения для MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO и CuO. Для TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃ и ZnO получены более высокие значения, что может быть связано с различием способов приготовления и предварительной обработки образцов.

Для оксидов никеля, железа и кобальта проведены прямые калориметрические измерения теплот снятия и посадки кислорода. Результаты оказались близкими к вычисленным из изостер [35]. В этом исследовании установлена зависимость энергии связи кислорода на поверхности от взаимодействия с более глубокими слоями оксида. Так, при снятии кислорода с поверхности NiO энергия связи быстро возрастает, но после выдержки в течение нескольких часов существенно снижается (рис. 9). По-видимому, по мере снятия кислорода с поверхности происходит диффузия катионов металла в глубь кристаллов оксида, приводящая к уменьшению энергии связи кислорода на поверхности.

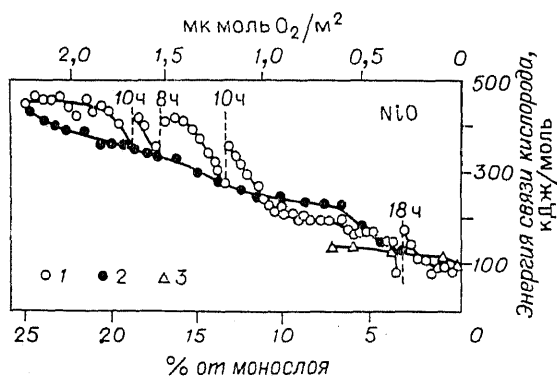
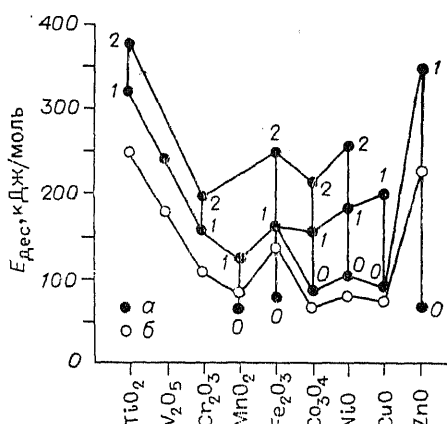


Рис. 9. Энергия связи кислорода на поверхности NiO в зависимости от количества снятого кислорода (% от монослоя).

1 — теплоты хемосорбции кислорода, рассчитанные из теплот взаимодействия с CO; 2 — теплоты хемосорбции кислорода на восстановленной поверхности оксида; 3 — теплоты хемосорбции кислорода, вычисленные из изостер [32].

Рис. 10 Сопоставление энергий активации десорбции кислорода по методу флешдесорбции [38, 39] с энергией связи кислорода [31—33].

α — энергии активации десорбции состояний кислорода, найденные методом флешдесорбции [38, 39]; σ — энергии связи кислорода по данным [31—33].



Большое число исследований теплот связи кислорода на оксидах проводилось термодесорбционным методом. При медленной термодесорбции (скорость повышения температуры 6 К/мин) достигаются равновесные давления, и энергии связи кислорода вычисляются из изостер. Было установлено, что для некоторых оксидов энергия связи кислорода в зависимости от состава меняется ступенчато, т. е. остается постоянной в определенных интервалах изменения содержания кислорода [36, 37].

При флешдесорбции скорость нагревания образца на два порядка больше и превышает 600 К/мин, вследствие чего не достигается адсорбционное равновесие и выделение газа определяется скоростью десорбции. По температуре газовыделения и скорости нагрева можно рассчитать при некоторых предположениях энергию активации десорбции. Жермен и Галперн [38, 39] нашли для большинства исследованных ими оксидов по несколько (от 1 до 3) пиков десорбции кислорода, что подтверждает предположение о наличии различающихся по энергии связи состояний кислорода на поверхности. В соответствии с ростом энергии активации десорбции они обозначили их как нулевое, первое и второе состояния. На рис. 10 дано сопоставление энергий связи кислорода по данным [32] с энергиями активации десорбции. Последние должны быть больше энергий связи кислорода на величину энергии активации адсорбции кислорода. Линии, проведенные на рисунке, свидетельствуют о хорошем соответствии рассматриваемых величин, если для Co_3O_4 , NiO и CuO брать энергии активации десорбции нулевых состояний, а для MnO_2 , Fe_2O_3 и ZnO — первых состояний. Из этого сопоставления вытекает, что энергии активации адсорбции (поглощения) кислорода невелики и для каталитически наиболее активных оксидов составляют 17, 25 и 15 кДж/моль для Co_3O_4 , NiO и CuO соответственно.

На поверхности оксидов хемосорбированный кислород может находиться в различных формах — молекулярной или атомной, нейтральной или заряженной. Высокая электрофильность кислорода делает вероятным образование отрицательных ионов O_2^- , O_2^{2-} , O^- и O^{2-} .

Присоединение электрона к атому кислорода с образованием O^- сопровождается выделением 140,7 кДж/г-атом, а с образованием молекулярного иона O_2^- — 84 кДж/моль. Присоединение второго электрона требует в обоих случаях затраты энергии. Так, переход от O^- к O^{2-} требует затраты 636 кДж/моль.

При образовании оксидов эта затрата энергии компенсируется кулоновским взаимодействием между понами кислорода и катионами металла, тем большим, чем выше их заряды и меньше расстояния. В этом отношении ион O^{2-} обладает преимуществом по сравнению с остальными. В случае двухзарядных ионов энергия кулоновского взаимодействия достигает 4000 кДж/ион, т. е. с избытком компенсирует затрату энергии на образование иона O^{2-} .

При связывании кислорода на поверхности оксида энергия кулоновского взаимодействия снижается из-за менее полной координации иона кислорода, но сохраняется достаточно большой. Это позволяет полагать, что и при адсорбции кислорода оксидами он связывается в заряженной форме силой кулоновского взаимодействия.

Сравним энергии образования и связывания ионов O^- и O^{2-} . Энергия образования из диоксида одного иона O^-

$$q_1 = J_1 - \frac{1}{2}D + K_1 - \varphi \quad (4)$$

и одного иона O^{2-}

$$q_2 = J_2 + J_1 - \frac{1}{2}D + K_2 - 2\varphi. \quad (5)$$

Здесь D — энергия диссоциации диоксида, равная 497 кДж; J_1 — энергия ионизации атома кислорода, равная 141 кДж; J_2 — энергия присоединения второго электрона к иону O^- , равная -626 кДж; K_1 и K_2 — энергии кулоновского взаимодействия образовавшихся ионов O^- и O^{2-} с катализатором; φ — работа выхода электрона. Разность энергий образования на поверхности катализатора ионов O^{2-} и O^- :

$$\Delta q = J_2 + K_2 - K_1 - \varphi = -626 + K_2 - K_1 - \varphi. \quad (6)$$

Предположим для грубой оценки, что координация кислорода на поверхности в 2 раза ниже, чем в объеме, и что кулоновское взаимодействие для однозарядных ионов в 4 раза меньше, чем для двухзарядных. Тогда $K_2 - K_1$ можно принять равным 1500 кДж. Отсюда следует, что при значениях $\varphi < 900$ кДж, т. е. 9 эВ, образование ионов O^{2-} предпочтительнее. Для оксидов переходных металлов 4-го периода работа выхода меньше 9 эВ и взаимодействие кислорода с поверхностью может быть описано уравнением



Необходимо, однако, отметить, что оценки энергии кулоновского взаимодействия на поверхности слишком приближены, чтобы делать надежные выводы. Белянский и Хабер [40] оценили эти энергии равными 1/6 от энергии взаимодействия в объеме и пришли к выводу об образовании на поверхности однозарядных ионов кислорода O^- . Интересную попытку экспериментального определения заряда адсорбированного кислорода на NiO предприняли авторы [41], измеряя соотношение между количеством адсорбированных атомов кислорода и количеством образующихся ионов Ni^{3+} . Они пришли к выводу, что при низких температурах и малых временах контакта преимущественно образуется O^- , при 423 К и значительном времени контакта средний заряд ионов кислорода возрастает до 1,5. При адсорбции кислорода на MnO [42] и CoO [41] заряд кислорода был найден равным 2. Возникновение однозарядных форм хемосорбированного кислорода облегчается при малых концентрациях катионов переходных металлов, играющих роль доноров электронов, а именно: в на-

несенных оксидных катализаторах или разбавленных твердых растворах, когда затруднен переход четырех электронов в соответствии с уравнением (7). Рассмотренные формы кислорода могут присутствовать на поверхности катализаторов и в качестве промежуточных, короткоживущих продуктов при переходе от дикислорода к иону O^{2-} . При адсорбции кислорода наблюдается падение энергии кулоновского взаимодействия и увеличение работы выхода, что и приводит к уменьшению теплоты адсорбции.

Исследования адсорбированного кислорода на поверхности оксидных катализаторов первоначально проводились путем измерения изменений электропроводности и работы выхода электрона из твердого тела [43—46]. Эти измерения проводились очень широко в конце пятидесятых и начале шестидесятых годов с целью экспериментальной проверки представлений электронной теории адсорбции и катализа [47]. Было установлено образование отрицательно заряженных кислородных частиц и показано, что в их образовании принимают участие донорные центры оксидов. Метод не позволил, однако, однозначно выявить природу и заряд кислородных анионов. Последняя задача может быть надежно решена с помощью спектров ЭПР, характерных для ионов O_2^- и O^- . Ионы O^{2-} и O_2^{2-} не парамагнитны, а нейтральные формы O_2 и O , хотя и парамагнитны, но не дают сигналов ЭПР на поверхности твердых тел.

При адсорбции дикислорода на предварительно восстановленных ZnO , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , а также на нанесенных на силикагель разбавленных оксидах переходных металлов наблюдается сигнал ЭПР молекулярного иона O_2^- [48]. Сигналы обычно анизотропны и их анизотропия уменьшается при увеличении заряда катиона оксида. Наблюдаемая в ряде случаев сверхтонкая структура позволяет установить место закрепления иона кислорода [49—55]. При повышении температуры интенсивность сигнала ЭПР иона O_2^- постепенно уменьшается и выше 450 К сигналы, как правило, исчезают вследствие десорбции O_2^- или превращения в другие формы, наиболее вероятно в O^{2-} [56].

При адсорбции дикислорода на оксидных катализаторах наряду с сигналом ЭПР O_2^- наблюдается и сигнал от иона O^- . В чистом виде O^- образуется при адсорбции N_2O на оксидах. Отмечается высокая реакционная способность адсорбированного O^- при взаимодействии при низких температурах с CO и водородом [57—59]. При повышении температуры сигнал от O^- исчезает, вероятно, в результате перехода в более устойчивый анион O^{2-} .

К сожалению, метод ЭПР неприменим в случае парамагнитных оксидов, к числу которых принадлежит большинство оксидов переходных металлов, представляющих интерес для катализа. Это делает необходимым дополнять его исследованием инфракрасных спектров, которые позволяют обнаруживать на поверхности молекулярные формы O_2 и O_2^- . Сопоставление с данными ЭПР позволило установить, что частота колебаний в интервале $1050—1200\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах отвечает межатомным колебаниям в ионе O_2^- [60]. Было обнаружено образование этих ионов на оксидах хрома [61] и никеля [62]. Инфракрасные спектры позволили обнаружить на поверхности оксидов при низких температурах и нейтральные молекулы дикислорода [60, 61]. Они проявляются в ИК-спектрах вследствие поляризующего действия поверхности твердого тела в виде широкой полосы поглощения с несколькими максимумами в области $1500—1700\text{ см}^{-1}$. Эти полосы наблюдались при низких температурах на поверхности TiO_2

и SiO_2 как окисленных, так и восстановленных, а также на NiO , цеолитах, содержащих ионы никеля, нанесенных оксидомолибденовых катализаторах и других [62, 63]. Связь нейтрального диоксида с поверхностью оксидов невелика и десорбция наблюдается в интервале температур 300—400 К.

3. ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ДИОКСИДОРОДА

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБМЕНА

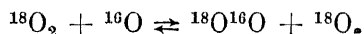
Эта простейшая реакция диоксида была подробно изучена с использованием изотопа ^{18}O и отвечает обратимому переходу симметричных молекул в несимметричные:



Константа равновесия реакции (8) близка к 4, что соответствует равновероятному распределению атомов изотопов.

Участие в реакции только одного химического компонента — диоксида — позволяет непосредственно связывать активность и кинетику реакции с состоянием кислорода на поверхности катализатора.

Гомогенная реакция в газовой фазе протекает с заметной скоростью лишь в присутствии атомов кислорода:



При равновесной концентрации атомов кислорода обмен становится заметным при температурах выше 1300 К. На поверхности твердых катализаторов обмен осуществляется при значительно более низких температурах, а на некоторых катализаторах даже при температуре жидкого кислорода. Обзор исследований по каталитическому изотопному обмену в диоксиде дан в работах [82, 83, 86, 96].

В случае оксидных катализаторов и металлов, поверхность которых в условиях реакции покрывается кислородом, изотопный обмен в диоксиде (гомомолекулярный обмен) может сопровождаться гетерообменом атомами изотопов кислорода в диоксиде и на поверхности твердого катализатора, например:



Скорость гомообмена легко определить экспериментально, если изотопный обмен осуществляется в условиях равенства концентраций ^{18}O в диоксиде (α) и в поверхностном слое оксида (α_s). В этом случае изменение концентрации несимметричных молекул с массой 34 (C_{34}) выражается уравнением

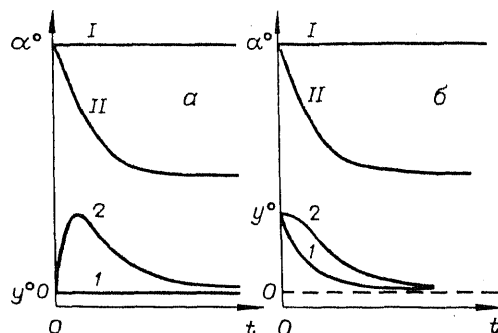
$$\frac{dC_{34}}{dt} = K \frac{S}{N} (C_{34}^* - C_{34}),$$

которое после интегрирования дает

$$K = \frac{N}{S \cdot t} \ln \frac{C_{34}^* - C_{34}^0}{C_{34}^* - C_{34}}. \quad (10)$$

Рис. 11. Изменение во времени величин α и y при изотопном обмене при равновесном (а) и неравновесном (б) распределении симметричных и несимметричных молекул.

Типы обмена: I — кривые 1, 1; II — II, 1; III — II, 2.



Здесь K — константа скорости реакции гомообмена, равная общему числу актов обмена атомами между молекулами дикислорода на единицу поверхности в единицу времени; t — время; S — поверхность катализатора; N — число молекул дикислорода в системе; C_{34} , C_{34}^0 , C_{34}^* — концентрации несимметричных молекул текущая, начальная и равновесная соответственно [82].

Уравнение (10) справедливо во всех случаях независимо от механизма обмена. Константа скорости в уравнении (10) зависит от температуры и давления кислорода, и вид этих зависимостей определяется механизмом обмена и природой катализатора.

Указанный способ определения K удобен и наиболее распространен, но не всегда удается добиться равенства изотопного состава кислорода в газовой фазе и в поверхностном слое катализатора, особенно при большом количестве обменоспособного кислорода, как это имеет место в случае некоторых оксидов. Кроме того, одновременное изучение гомо- и гетерообмена позволяет получить дополнительную информацию о механизме реакции. Для этого эксперимент ведется при природном изотопном составе катализатора и дикислороде, обогащенном изотопом ^{18}O . Одновременно измеряется изменение суммарного содержания тяжелого изотопа в дикислороде (α) и изменение $y = C_{34}^* - C_{34}$ — разности равновесной концентрации несимметричных молекул и их действительной концентрации. Из характера изменения этих величин со временем удалось установить, что гомомолекулярный каталитический обмен в дикислороде протекает в зависимости от природы и предварительной обработки катализатора по трем механизмам [83—86].

I. Без участия кислорода поверхности катализатора. Гетерообмен отсутствует, величина α постоянна. Изменение y представлено на рис. 11.

II. С участием одного атома кислорода поверхности в каждом акте замещения. Изменения α и y представлены на рис. 11.

III. При участии двух атомов кислорода катализатора в каждом акте обмена. Изменения α и y представлены на рис. 11.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ДИКИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

Возможности этих исследований ограничиваются устойчивостью металлов к воздействию кислорода. В табл. 6 приведены экспериментальные данные для гомо- и гетерообмена при 523 К. В интервале температур 200—900 К и давлений кислорода от 13—3990 Па на платине, серебре и золоте

Таблица 6

Металл	Гомомолекулярный обмен кислорода								Обмен адсорбированного кислорода с газообразным	Литератур- ный источник
	T=300 К				T=523 К					
	P, Па	r, молекул (см ² ·с)	E, кДж моль	P, Па	r, молекул (см ² ·с)	E, кДж моль	P, Па	r, молекул (см ² ·с)		
Никель (пленка)	43	400·10 ¹² (активность неустойчива, восстанавливается после вакуумной тренировки при 723 К)	—	—	—	—	—	—	—	[128—130]
Родий (пленка, поглощено несколько монослоев кислорода)	43	(4—6)·10 ¹² (активность неустойчива, восстанавливается после вакуумной тренировки при 523 К)	12	43	30·10 ¹²	12	43	0,41·10 ¹²	38	[130]
Палладий (пленка, поглощено несколько десятков монослоев кислорода)	—	—	—	43	0,04·10 ¹²	438	43	0,004·10 ¹²	142	[126, 127]
Палладий (порошок, поглощено несколько тысяч монослоев кислорода, тренировка при 823 К) P _{O₂} = 13 Па	665	10 ¹²	—	—	—	—	—	—	—	[135]

Иридий (пленка)	11	(0,1—1)·10 ¹² (активность неустойчива, восстанавливается после вакуумной тренировки при 523 К)	25—42	13	10·10 ¹²	25—42	13	0,3·10 ¹²	100	[130]
Платина (пленка)	—	—	—	66	2·10 ¹²	67	66	40 ¹²	96	[123, 124]
Платина (порошок)	1330	0,1·10 ¹² (активность теряется при нагревании до 523 К, восстанавливается после вакуумной тренировки при 873 К)	—	1370	0,08·10 ¹²	67	—	—	—	[134]
Серебро (пленка)	—	—	—	13	0,29·10 ¹²	134	13	0,26·10 ¹²	130	[125]
Серебро (порошок)	—	—	—	665	2·10 ¹²	134	—	—	—	[131—133]
Серебро (порошок)	—	—	—	800	8·10 ¹²	—	760	3,5·10 ¹²	146	[136, 137]
Золото (пленка)	—	—	—	13	0,0002·10 ¹²	71	—	—	—	[129, 130]
Сплав серебра с золотом, 67% ат. Ag (пленка)	—	—	—	13	0,67·10 ¹²	130	13	0,7·10 ¹²	—	[129, 130]

Приведенное значение скорости гомомолекулярного обмена на золоте получено экстраполяцией экспериментальных значений, найденных при 823—873 К

не образуются объемные оксидные фазы. На остальных металлах наблюдается поглощение кислорода в количестве, отвечающем десяткам и даже тысячам монослоев, и не исключено образование трехмерных оксидных фаз. Гомомолекулярный изотопный обмен обнаруживается на Ni, Rh, Pd, Ir, Pt при комнатной и более низких температурах. Каталитическая активность, однако, в этих условиях не всегда устойчива и может снижаться при поглощении кислорода. Для восстановления начальной активности необходима обработка в вакууме при 500—900 К. Поверхность металла в процессе обмена, вероятно, блокируется более прочно связываемым кислородом, не десорбирующимся в условиях эксперимента. При повышенных температурах он либо десорбируется, либо растворяется в глубинных слоях металла.

Скорость изотопного обмена диоксида с адсорбированным кислородом на металле (гетерообмен) быстро снижается с глубиной обмена, что указывает на неоднородность кислорода на поверхности платиновых металлов. Из общего количества адсорбированного кислорода вступает в изотопный обмен с диоксидом газовой фазы до 473 К менее 25%. Остальной адсорбированный кислород обменивается при более высоких температурах. На платиновых пленках начальная скорость гетерообмена близка к скорости гомообмена; на пленках родия, палладия и иридия определяемые начальные значения скорости гетерообмена ниже значений скорости гомообмена. На платиновых пленках основное участие в реакции гомомолекулярного изотопного обмена принимает около 3% монослоя кислорода, а на родии, иридии и палладии — еще меньшие доли. Обнаруженная на платиновых металлах неоднородность адсорбированного кислорода, возможно, связана со структурой неоднородности поверхности металла. Не исключено и образование на металлах хемосорбированных комплексов кислорода различного строения.

На серебре гетерообмен всего адсорбированного кислорода протекает с одинаковой скоростью, что позволяет заключить об однородности адсорбированного слоя. На серебре скорость гомообмена равна скорости гетерообмена. Совпадают также кажущиеся энергии активации и порядки по кислороду. Все это позволяет заключить, что на серебре изотопный обмен в диоксиде совершается по III механизму (адсорбционно-десорбционному).

В противоположность этому в работах [136, 137] для чистого серебра и серебра, промотированного селеном, обнаружено, что скорость гомообмена в 2 раза превышает скорость обмена с адсорбированным кислородом, из чего делается вывод о II механизме обмена. Выяснение причины расхождения требует дальнейших исследований.

На золоте до 823 К гомомолекулярный обмен кислорода не протекает с измеримой скоростью. При более высоких температурах обнаруживается медленный обмен, но не исключено, что он связан с действием содержащихся в золоте примесей. Исследования изотопного обмена кислорода на пленках сплавов серебра с золотом показали, что скорость обмена как функция состава сплавов проходит через максимум при содержании золота 50—60 ат. %. Значения скорости обмена в области максимума в несколько раз выше скорости обмена на чистом серебре [129]. Это позволяет заключить, что энергия связи кислорода на поверхности этих сплавов ниже, чем на поверхности чистого серебра.

ОБМЕН НА ОКСИДАХ

Низкотемпературный обмен без участия кислорода поверхности катализатора. Гомомолекулярный обмен I типа протекает с большой скоростью на некоторых оксидах, подвергнутых тренировке в вакууме. По-видимому, этот тип обмена осуществляется через образование четырехатомного кислородного комплекса на катионах металла. Сутула и Зейф [87] показали, используя принцип сохранения орбитальной симметрии, что осуществление обмена наиболее вероятно в комплексах тетраэдрического строения, расположенных вершиной к поверхности катализатора. Эти комплексы образуются при присоединении молекулы кислорода к ион-радикалу O_2^- , связанному с ионом переходного металла и расположенному перпендикулярно к поверхности. Этот тип обмена впервые был обнаружен для оксида цинка, тренированного при высоких температурах [88, 89], а в дальнейшем для большинства простых и сложных оксидов [90, 91]. Исключением являются лишь оксиды с высокой подвижностью кислорода в объеме кристаллов (V_2O_5 , MoO_3 , PbO , Bi_2O_3). Реакция протекает при низких температурах (до 78 K) с малой энергией активации и малой энтропией активного комплекса, что связано, вероятно, со сложностью его конфигурации. Нагревание в кислороде приводит к снижению каталитической активности и в конечном счете обычно к полному ее исчезновению при низких температурах. В качестве примера на рис. 12 приведены результаты исследования оксида гадолиния [92]. Линия БВГ отвечает активности оксида в отношении гомомолекулярного обмена кислорода по типу I после тренировки в вакууме при 973 K. Активность велика даже при очень низких температурах, а энтропия образования активного комплекса очень мала и энергия активации отрицательна. Прогрев в кислороде при температурах выше 473 K приводит к исчезновению активности при низких температурах (линия АД). В этом случае скорость гомомолекулярного обмена совпадает со скоростью гетерообмена с кислородом оксида. Аналогичные результаты получены для оксидов цинка [90], никеля [93], лантана

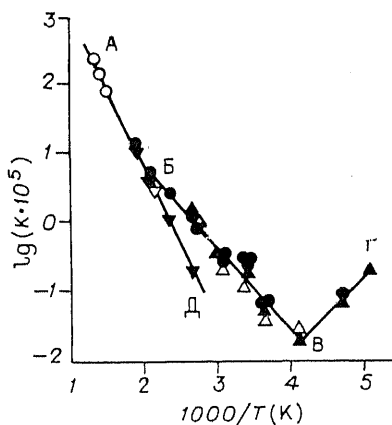


Рис. 12. Изотопный обмен кислорода на оксиде гадолиния. БВГ — после тренировки в вакууме при 973 K; АД — после прогрева в кислороде при 473 K.

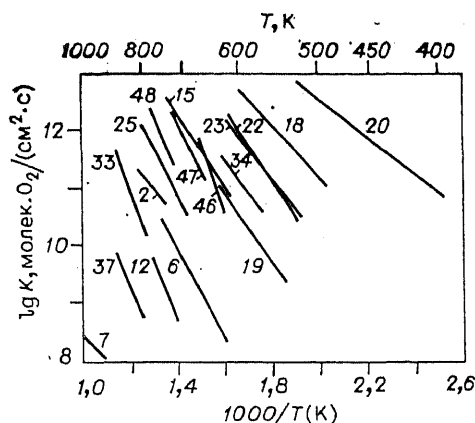
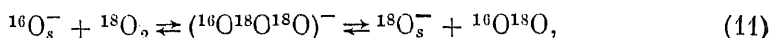


Рис. 13. Каталитическая активность оксидов в отношении изотопного обмена в дикислороде (цифры отвечают номерам оксидов в табл. 7).

и самария [94]. Более устойчивой активностью обладает $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После прогрева в кислороде свежееоттравленного образца каталитическая активность хотя и снижается при комнатной температуре на два-три порядка, но остается заметной. Полная потеря активности наступает только после прогрева в присутствии паров воды.

Эти данные позволяют предположить, что прогрев в вакууме при высоких температурах приводит к образованию определенных дефектов на поверхности оксидов (кислородные вакансии, межузельные атомы металла), на которых и протекает реакция гомообмена через образование четырехатомных активных комплексов из двух молекул диоксида. Замечательна возможность протекания этой реакции, включающей разрыв прочных связей в двух молекулах кислорода, при очень низких температурах с малой энергией активации. Степень компенсации при осуществлении обмена I типа на оксидных катализаторах превышает 98%. Воздействие кислорода при повышенных температурах ликвидирует эти дефекты и приводит к исчезновению каталитической активности в отношении изотопного обмена I типа. При повышенных температурах изотопный обмен на этих оксидах протекает, но уже с участием кислорода поверхности катализатора, то есть по II и III типам.

При исследовании низкотемпературного гомомолекулярного обмена на пентооксиде ванадия, нанесенном на сплинкагель, наблюдалось образование на поверхности ион-радикалов кислорода O_2^- и O^+ [95]. Было высказано мнение, что гомомолекулярный обмен протекает с участием O^- , например:



т. е. осуществляется через заряженный трехатомный комплекс кислорода.

Необходимо подчеркнуть, что во всех случаях обязательным условием протекания реакции гомомолекулярного обмена при низких температурах является образование поверхностных структурных нарушений в результате прогрева в вакууме или частичного восстановления.

Изотопный обмен при повышенных температурах с участием кислорода поверхности катализатора. На оксидах, прогретых в кислороде до достижения равновесного содержания кислорода в приповерхностном слое, скорости гомообмена и гетерообмена близки, различаются не более чем в 2 раза. Отсюда можно заключить, что на этих оксидах гомообмен протекает с участием атомов кислорода поверхности оксидов, т. е. по II и III механизмам. Исключением является оксид алюминия, для которого даже после прогрева в кислороде гомообмен в значительной доле протекает по I механизму.

Результаты исследования высокотемпературного обмена кислорода представлены в табл. 6—8 и на рис. 13. Для оксидов переходных металлов наиболее распространенным является обмен III типа с участием двух атомов кислорода поверхности катализатора. Он осуществляется в результате диссоциативной адсорбции диоксида с последующей десорбцией молекул измененного изотопного состава. Если смешение атомов на поверхности протекает достаточно быстро, то изотопный состав десорбирующихся молекул отвечает соотношению поверхностных концентраций изотопов. Выравнивание изотопного состава чаще всего распространяется на один — три слоя атомов кислорода вблизи поверхности, но для некоторых оксидов (V_2O_5 , MoO_3 , PbO , Bi_2O_3) диффузия внутри кристалла

Таблица 7

Обмен молекулярного кислорода на оксидах металлов

№	Оксид	Удельная поверхность, м ² /г	Температура предварительной обработки в кислороде, К	Температурный интервал измерения, К	$\lg K_{173}$	Энергия активации, кДж/моль	Порядок по кислороду	Тип механизма	Литературный источник
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	BeO	15,3	933	933—993	3,5	184	0	II	[96]
2	MgO	9	873	753—803	8,5	105	1	II	[97]
3	MgO	61,5	723	643—723	8,3	159	0	II	[96]
4	Al ₂ O ₃ (α)	15	873	773—873	5,0	188	0	II	[96]
5	Al ₂ O ₃ (γ)	124	873	423—623	10,0	50	1	I	[98]
6	Al ₂ O ₃ (γ)	124	873	623—748	7,1	155	1	II	[98]
7	SiO ₂	259	973	923—973	4,4	105	0,65	III	—
8	CaO	35	673	573—673	10,2	125	0,7	II	[96]
9	Sc ₂ O ₃	14,2	793	723—793	7,4	180	0	II	[96]
10	TiO ₂	67	873	803—873	6,0	~209	—	—	[99, 100]
11	TiO ₂	17	853	773—853	7,0	146	1	II	[96]
12	V ₂ O ₅	6	773	723—773	5,1	197	0,5	III	[101]
13	Cr ₂ O ₃	37	873	598—673	10,0	125	0,4	III	[102]
14	Cr ₂ O ₃	1,4	1473	623—743	9,0	171	0,3	III	[102]
15	Cr ₂ O ₃	14,2	643	543—642	9,7	142	0	II	[96]
16	Mn ₂ O ₃ (β)	24,3	823	473—573	12,9	84	—	III	[103]
17	Mn ₂ O ₃ (α)	4,2	553	473—553	13,6	96	0,3	II, III	[96]
18	MnO ₂	55	673	497—598	12,8	92	0,4	III	[99, 100]
19	Fe ₂ O ₃	20,0	773	543—643	10,0	117	0,5	III	[104]
20	Co ₃ O ₄	7,7	673	398—523	13,3	67	0,4	III	[99, 100, 105]
21	NiO	1	1253	480—548	—	96	0,7	III	[106, 107]
22	NiO	1	1253	548—663	11,4	130	0,7	III	[106, 107]
23	CuO	18	673	523—623	11,4	109	0,4	III	[99, 100]
24	CuO	10,3	603	503—603	15,1	92	0,5	III	[96]
25	ZnO	1	823	698—798	8,0	167	0,9	II	[99, 100, 106, 108]
26	ZnO	5,2	683	623—683	7,4	151	1	II	[96]
27	Ga ₂ O ₃	14,2	893	793—893	6,5	167	0	II	[96]
28	GeO ₂	0,8	973	873—973	—	—	—	—	[96]
29	SrO	0,3	593	523—593	11,0	63	0,5	II	[96]
30	Y ₂ O ₃	3,6	673	523—673	11,1	75	0	II	[96]
31	ZrO ₂	10,4	723	623—723	8,5	125	1	II	[96]
32	Nb ₂ O ₅	4,2	973	873—973	4,8	171	1	II	[96]
33	MoO ₃	0,25	873	798—873	5,0	213	0,7	III	[105, 109]
34	CdO	6	623	573—623	10,6	109	—	II	[110]
35	CdO	5,5	623	523—623	10,8	84	0,9	II	[96]
36	SnO ₂	6,2	793	723—793	8,6	113	1	II	[96]
37	Sb ₂ O ₄	50	873	813—873	3,9	188	0,65	III	[111]
38	La ₂ O ₃	2,4	573	493—573	12,6	46	0	II	[112, 96]
39	La ₂ O ₃	28	773	673—723	14,0	105	1,1	II	[94]
40	HfO ₂	7,6	723	623—723	8,3	125	1	II	[96]

Окончание табл. 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
41	Ta ₂ O ₅	3	973	873—973	4,4	167	1	II	[96]
42	WO ₃	22,7	1063	993—1063	1,9	209	—	III	[96]
43	WO ₃	5,6	1073	973—1073	2,9	213	0,4	III	[114]
44	IrO ₂	4,6	473	423—473	15,5	100	0	II	[96]
45	PbO	1,6	773	693—773	10,0	50	0,35	III	[96]
46	PbO(α)	1,5	693	623—673	9,1	163	0,5	III	[110]
47	PbO(β)	0,3	873	673—723	9,1	167	0,6	III	[110]
48	Bi ₂ O ₃	0,2	873	723—773	7,9	184	0,6	III	[110]
49	ThO ₂	5,9	693	593—693	9,7	92	0,8	II	[96]

Примечание. K_{573} — константа скорости обмена при 573 К и $P_{O_2} = 1330$ Па в молекулах $O_2/(см^2 \cdot с)$.

происходит столь быстро, что изотопный состав успевает в процессе обмена выравниваться во всем объеме оксида.

Скорость обмена атомов диоксида с кислородом оксида (гетерообмен) определяется уравнением

$$-\frac{N}{S} \frac{d\alpha}{dt} = R(\alpha - \alpha_s) \quad (12)$$

Постоянное число атомов тяжелого изотопа равно

$$N \cdot \alpha + N_K \alpha_s = \alpha_p(N + N_K),$$

откуда находим

$$\alpha_s = \alpha_p(\lambda + 1) - \lambda \cdot \alpha \quad (13)$$

Подставив (13) в (12), получаем

$$-\frac{N}{S} \frac{d\alpha}{dt} = (1 + \lambda) R(\alpha - \alpha_p)$$

и после интегрирования

$$\ln \frac{\alpha^0 - \alpha_p}{\alpha - \alpha_p} = -(1 + \lambda) R \cdot t \cdot \frac{S}{N}$$

или

$$H = \frac{\alpha^0 - \alpha_p}{\alpha - \alpha_p} = e^{-(1+\lambda) \frac{S}{N} R t} \quad (14)$$

Здесь α^0 , α и α_p — начальная, текущая и равновесная концентрации тяжелого изотопа в газовой фазе; α_s — концентрация тяжелого изотопа на поверхности оксида; t — время; R — константа скорости гетерообмена (молекул $O_2/(с \cdot см^2)$); $\lambda = \frac{N}{N_K}$ — отношение числа атомов кислорода (обоих изотопов) в газовой фазе к числу обменивающихся атомов кислорода в оксиде; S — поверхность оксида [91].

Основная трудность заключается в определении N_K . Если обмен между поверхностным и объемным кислородом оксида протекает много быстрее обмена с газовой фазой, то $N_K = N_v$ — общему числу атомов кислорода в оксиде. В обратном случае при однородности всех атомов поверхности $N_K = N_s$ — числу атомов кислорода на поверхности и в прилегаю-

Таблица 8

Активность оксидов редкоземельных элементов в отношении изотопного обмена дикислорода

№	Оксид	Удельная поверхность, м ² /г	Температура предварительной обработки в кислороде, К	Температурный интервал измерений, К	$\lg K_{s,73}$	Энергия активации, кДж/моль	Порядок по кислороду	Тип механизма	Литературный источник
1	CeO ₂	1,7	973	723—793	9,4	109	0,8	II	[96]
2	CeO ₂	14,8	973	683—823	12,7	121	0,85	III	[113]
3	CeO ₂	28	773	593—693	10,3	130	1,1	—	[94]
4	Pr ₆ O ₁₁	32	773	473—563	12,7	84	0,85	—	[94]
5	Nd ₂ O ₃	10,3	583	523—583	11,8	50	0	II	[112]
6	Nd ₂ O ₃	—	973	573—673	12,6	71	—	—	[115]
7	Nd ₂ O ₃	26	773	473—643	12,2	58	1,15	—	[94]
8	Sm ₂ O ₃	1,6	673	573—673	18,0	79	0	II	[112]
9	Sm ₂ O ₃	10,2	973	423—623	17,7	25	1	—	[94]
10	Sm ₂ O ₃	42	773	598—693	11,3	58	0,8	—	[94]
11	Eu ₂ O ₃	6,8	613	543—613	11,3	67	0	II	[112]
12	Gd ₂ O ₃	11,7	593	513—593	10,8	50	0	II	[112]
13	Gd ₂ O ₃	4,5	973	473—773	16,5	42	—	—	[92]
14	Gd ₂ O ₃	31	773	573—643	11,4	63	1,1	—	[94]
15	Tb ₂ O _{3+x}	1,8	653	593—653	11,4	100	0,1	III	[112]
16	Tb ₄ O ₇	49	773	573—643	11,5	100	0,6	—	[94]
17	Dy ₂ O ₃	1,5	753	673—753	11,4	75	0	II	[112]
18	Dy ₂ O ₃	—	973	573—673	12,8	54	—	—	[115]
19	Dy ₂ O ₃	49	773	598—693	10,7	84	0,9	—	[94]
20	Ho ₂ O ₃	3	753	673—753	8,2	155	0	II	[112]
21	Ho ₂ O ₃	—	973	573—673	13,5	71	—	—	[115]
22	Ho ₂ O ₃	46	773	573—693	10,5	105	1	—	[94]
23	Eu ₂ O ₃	2,2	793	693—793	8,2	151	0	II	[112]
24	Eu ₂ O ₃	—	973	573—673	12,8	63	—	—	[115]
25	Eu ₂ O ₃	22	773	473—593	11,6	75	1	—	[94]
26	Tm ₂ O ₃	6,1	873	753—873	7,4	142	0	II	[112]
27	Tm ₂ O ₃	22	773	573—693	11,6	71	1	—	[94]
28	Yb ₂ O ₃	10,7	873	773—873	7,9	125	0	II	[112]
29	Yb ₂ O ₃	—	973	573—673	13	58	—	—	[115]
30	Yb ₂ O ₃	34	773	573—693	10,5	84	1,2	—	[94]
31	Lu ₂ O ₃	15,1	873	573—633	10,6	121	0	II	[112]
32	Lu ₂ O ₃	—	973	573—673	13	38	—	—	[115]
33	Lu ₂ O ₃	20	773	573—693	11,5	63	1	—	[94]

щих слоях, обменивающихся с одинаковой скоростью. Это число можно определить путем подбора, стремясь к линейности изменения экспериментально определяемой величины $\ln H = \ln \frac{\alpha^0 - \alpha_p}{\alpha - \alpha_p}$ в зависимости от t .

С изменением N_K меняется α_p в уравнении (14). Если скорость диффузии в объеме соизмерима со скоростью обмена с дикислородом, то необходимо учитывать скорость диффузии кислорода в объеме оксида, что рассмотрено в работах [120, 121]. При неоднородности кислорода поверхностного

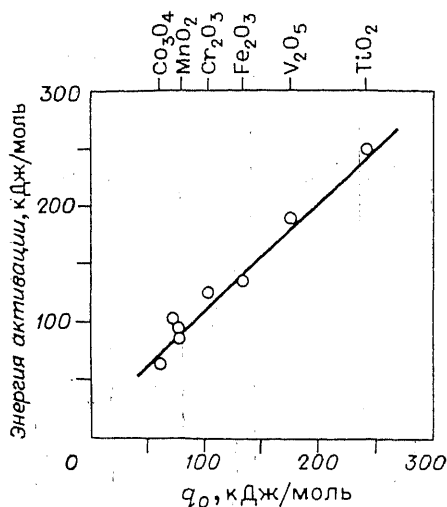


Рис. 14. Зависимость энергии активации изотопного обмена в дикислороде по III типу механизма от энергии кислорода на поверхности оксида.

слоя и медленном обмене между отдельными участками:

$$-\frac{N}{S} \frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^n Z_i R_i (\alpha - \alpha_i). \quad (15)$$

Здесь α_i — концентрация изотопа на участках i -го вида; Z_i — доля таких участков; R_i — удельная скорость гетерообмена на этих участках; n — число участков. При непрерывном распределении суммирование заменяется интегрированием. При неоднородности кислорода линейное изменение

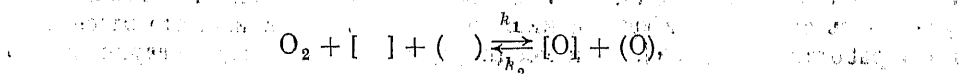
$\ln H$ от t не достигается, но отклонение от него позволяет качественно оценить неоднородность поверхностного кислорода. При сильной неоднородности возможна и количественная оценка [122].

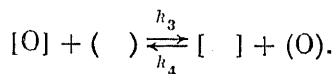
Температурная зависимость констант скорости обмена позволяет вычислить энергию активации реакции. В случае неоднородности кислорода оксида энергия активации обмена возрастает с увеличением глубины обмена.

Скорости и энергии активации высокотемпературного гомомолекулярного обмена в дикислороде и гетерообмена изменяются в широких пределах в зависимости от природы оксида. На рис. 14 представлена корреляция изменений энергии активации изотопного обмена и энергии связи кислорода на поверхности катализатора. Чем выше энергия связи кислорода, тем больше и энергия активации обмена и соответственно меньше логарифм скорости обмена. Отсюда можно заключить, что для всех исследованных оксидов более трудным этапом обмена является отрыв кислорода с поверхности катализатора. Точки, отвечающие оксидам с III типом механизма обмена, лежат на одной прямой, имеющей тангенс угла наклона, близкий к единице, т. е. наблюдаемые значения энергии активации обмена близки к величинам энергии связи кислорода на поверхности катализатора.

В ходе дальнейшего изложения будет показано, что зависимость скорости каталитической реакции от энергии связи кислорода на поверхности катализатора является общим признаком многих реакций окисления и позволяет в ряде случаев предвидеть каталитическое действие.

Зависимость скорости обмена от давления кислорода в случае III типа механизма отвечает порядку, близкому к 0,5. Для объяснения найденной зависимости было высказано предположение [83], что наряду с прочно связанным атомарным кислородом на поверхности находится и относительно менее прочно связанный атомарный кислород, адсорбирующийся на других местах, возможно над слоем более прочно связываемого кислорода. Обе формы адсорбированного кислорода быстро обмениваются местами и находятся в равновесии между собой. Тогда процессы адсорбции и десорбции кислорода можно представить уравнениями





Здесь $[O]$ — более прочно и (O) — менее прочно связанный кислород, а $[]$ и $()$ — соответствующие места поверхности; k_i — константа скорости соответствующих элементарных процессов;

$$\Theta = \frac{[O]}{[O] + []} \text{ и } \Theta_1 = \frac{(O)}{(O) + ()}$$

— степени заполнения участков более и менее прочно связанным кислородом.

Тогда уравнение баланса между газообразным и адсорбированным кислородом

$$k_1(1 - \Theta)(1 - \Theta_1)P = k_2\Theta\Theta_1 \quad (16)$$

и между более и менее прочно связанными формами кислорода

$$k_3\Theta(1 - \Theta_1) = k_4\Theta_1(1 - \Theta). \quad (17)$$

Здесь P — давление кислорода.

Из уравнения (17) следует

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{\Theta_1}{1 - \Theta_1}$$

и, подставив в (16), находим

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \sqrt{\frac{k_1 k_4}{k_2 k_3}} \sqrt{P} = a \sqrt{P},$$

где

$$a = \sqrt{\frac{k_1 k_4}{k_2 k_3}}.$$

Скорость обмена равна скоростям адсорбции и десорбции

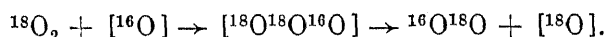
$$r = k_1(1 - \Theta)(1 - \Theta_1)P = \frac{k_1}{a}\Theta(1 - \Theta_1)\sqrt{P}.$$

При высокой степени заполнения более прочно связанным кислородом и малой степени заполнения менее прочно связанным ($\Theta \approx 1$, $\Theta_1 \approx 0$)

$$r = \frac{k_1}{a} \sqrt{P},$$

что и соответствует экспериментальным данным.

Для оксидов алюминия, цинка, кадмия, щелочно-земельных металлов и некоторых других обмен осуществляется по II типу механизма с участием только одного атома кислорода поверхности оксида. Порядок по кислороду для обмена этого типа близок к первому. Обмен в этом случае, по-видимому, осуществляется через образование трехатомного комплекса из адсорбированной молекулы и атома кислорода адсорбированного слоя (механизм Или—Ридила):



С большой скоростью изотопный обмен в дикислороде протекает на оксидах редкоземельных элементов (см. табл. 8). На большинстве обнару-

Таблица 9

Каталитическая активность сложных оксидов в отношении изотопного обмена в диоксиде

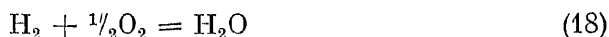
№	Оксид	Удельная поверхность, м ² /г	Температура предварительной обработки в кислороде, К	Температурный интервал измерений, К	lgK _s 73	Энергия активации, кДж/моль	Порядок по кислороду	Тип механизма	Литературный источник
1	MgFe ₂ O ₄	18	773	623—673	10,0	79	1	II	[104]
2	CoFe ₂ O ₄	2,8	773	573—623	10,4	109	0,8	II	[104]
3	NiFe ₂ O ₄	20	773	548—673	10,1	96	1	II	[104]
4	ZnFe ₂ O ₄	9,0	773	673—723	9,9	100	1	II	[104]
5	ZnMn ₂ O ₄	2,2	823	523—573	10,5	71	0,7	II	[116]
6	ZnCr ₂ O ₄	32	873	598—648	9,1	146	0	III	[116]
7	ZnCo ₂ O ₄	9,0	523	423—473	12,6	71	0,5	III	[116—119]
8	ZnCoCrO ₄	83	673	523—623	9,5	138	0	III	[118]
9	CoMoO ₄	1,6	873	773—823	7,3	176	0,8	III	[105]
10	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	1,6	873	773—823	5,7	201	0,5	III	[105]

жен обмен по II типу механизма, для некоторых — по III. После высокотемпературной тренировки на некоторых оксидах протекает низкотемпературный обмен по I типу механизма.

Из сложных оксидов изотопный обмен кислорода исследовался на некоторых ферритах, хромитах и молибдатах (табл. 9), а также для смесей пентоксида ванадия с триоксидом молибдена [109]. Каталитическая активность шпинелей в основном определяется природой трехзарядных катионов, тогда как влияние двухзарядных невелико. Влияние катионов в молибдатах также оказывается несущественным.

4. ОКИСЛЕНИЕ ДИВОДОРОДА

Реакция окисления диводорода



экзотермична ($\Delta H_{298}^0 = -242$ кДж/моль) и до 1300 К практически необратима ($\Delta G_{298}^0 = -228$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^0 = 10,6$ э. е.). Каталитическое окисление на твердых катализаторах в отличие от гомогенной реакции протекает при равновесном распределении энергии, хотя при повышенных температурах и определенных составах реакционной смеси возможно возникновение цепной реакции в объеме. Наиболее активными катализаторами являются переходные металлы, их оксиды и другие соединения, устойчивые в присутствии кислорода.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

В табл. 10 приведены сравнительные данные по активности различных металлов в отношении окисления диводорода (453 К, 1 % O₂ в смеси с H₂ при атмосферном давлении) [138—140]. Наибольшая активность обнаружена у Pt, близок к ней Pd. На этих металлах реакция протекает с за-

Таблица 10

Окисление диводорода на металлах при избытке водорода в реакционной смеси
[138—140, 211]

Катализатор	Поверхность, см ²	УКА, мл/(см ² ·ч) (453 К, C _{O₂} = 1%)	Энергия активации, кДж/моль	Порядок реакции по кислороду при 453 К
Pt	71,4	74	46,0	1
Pd	31,6	63	46,9	1
Ni	305	30,0 (при малых C _{O₂}) 2,4 (при больших C _{O₂})	22,2 58,6	1 0
Rh	—	16	—	—
Co	252	14,4 (при малых C _{O₂}) 4,2 (при больших C _{O₂})	31,0 —	1 0,33
Fe	400	1,9 (при малых C _{O₂}) 0,15 (при больших C _{O₂})	18,0 41,8	1 0,6
Au	—	0,28	—	—
Ag	—	0,22	—	—
Cu	522,5	0,4 0,2	50,6 —	0(408 К) 0,6(527 К)
Mn	312	0,25	53,6	0,4
V	99,5	0,19	40,6	0,6
Cr	50	0,16	39,7	0,4
Ti	2000	4,5·10 ⁻³	—	—
Zn	1060	5,5·10 ⁻³	—	—

Примечание. УКА — удельная каталитическая активность.

метной скоростью даже при 77 К. Для Ni, Co и Fe удельная каталитическая активность (УКА) снижается с повышением в реакционной смеси концентрации кислорода, вероятно, вследствие необратимого окисления поверхности. Данные для последних пяти металлов, представленные в табл. 10, недостаточно надежны из-за возможного загрязнения поверхности. Обнаружена высокая активность Os, Ir и Ru. Удельная каталитическая активность металлов группы IB существенно ниже активности металлов VIII группы.

Удельная каталитическая активность металлов определяется их электронной структурой, т. е. положением в Периодической системе элементов Менделеева. Наиболее активны металлы длинных периодов, причем активность возрастает с увеличением порядкового номера и резко падает при переходе к металлам группы IB, т. е. при завершении заполнения *d*-оболочек. Эта зависимость связана с изменением хемосорбционных свойств и энергии связи с металлом диссоциативно сорбированных кислорода и водорода. Установлена корреляция УКА с энергией связи кислорода с поверхностью металла (рис. 15) [177]. Вместе с тем сходное изменение УКА металлов в отношении изотопного обмена водорода [178] позволяет сделать вывод и о значении диссоциативной адсорбции водорода для реакции окисления H₂.

Металлические катализаторы используются для очистки водорода от примеси кислорода, кислорода от примеси водорода, инертных газов от кислорода путем точной дозировки водорода. Если реакционная смесь содержит значительный избыток водорода, то можно использовать никелевые катализаторы, для смесей, богатых кислородом, применяют плати-

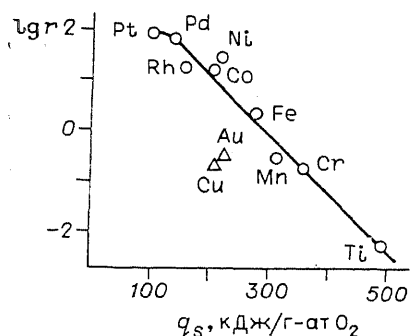


Рис. 15. Зависимость УКА металлов в отношении окисления водорода от энергии связи кислорода с поверхностью.

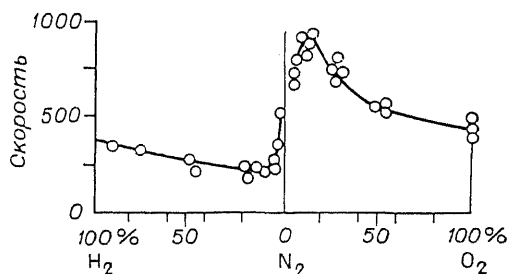


Рис. 16. Зависимость скорости окисления водорода на платине от состава реакционной смеси.

новые или палладиевые катализаторы. Для практических целей платину и палладий наносят на различные носители — силикагель, оксид алюминия и другие оксиды, обычно в количестве менее 1%.

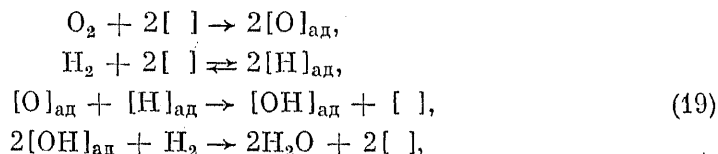
Каталитическая активность платины. Каталитическая активность платины в отношении окисления водорода исследовалась многими учеными, начиная с Деви [141], Деберейнера [142] и Фарадея [143]. Водород адсорбируется на платине диссоциативно с энергией адсорбции 65 ± 2 кДж/моль. Для грани (100) при комнатной температуре начальный коэффициент прилипания равен 0,17 и полное заполнение отвечает $4,6 \times 10^{14}$ атомов/см² [191]. При проведении реакции при нормальном давлении однозначность выводов затрудняется влиянием процессов переноса вещества и тепла и воздействия реагентов на свойства катализатора. Исследование [144], проведенное безградиентным методом при давлениях 7—100 кПа и температурах 323—453 К, показало, что и в отсутствие искажающего влияния макрофакторов в определенных условиях возможно более одного стационарного состояния системы, что, вероятно, связано с воздействием реагентов на катализатор. В избытке водорода (концентрация кислорода до 1%) наблюдается первый порядок по кислороду, в избытке кислорода при температуре до 373 К — первый порядок по водороду, но это состояние системы неустойчиво, и повышение температуры необратимо приводит к снижению скорости реакции и изменению кинетических зависимостей. Если исходить из стехиометрической смеси в азоте (2,7% O₂ и 5,4% H₂), постепенно заменяя азот на кислород, то скорость реакции проходит через максимум около 20% O₂, если же заменять азот на водород, то через минимум (рис. 16). Энергия активации для стехиометрической смеси составляет 28 кДж/моль. Кинетический изотопный эффект в смесях с избытком водорода равен 1,6 при 453 К и 2 при 373 К, что указывает на участие водорода в лимитирующей стадии реакции.

Два состояния платины, окисленное и восстановленное, различающиеся по каталитическим характеристикам, обнаружили также Генри и сотр. [209].

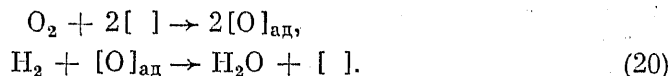
Нансон и Будар [169] при исследовании платины, нанесенной на силикагель, также нашли, что в избытке одного из компонентов реакция протекает по первому порядку в отношении компонента, находящегося в недостатке. Энергия активации в избытке водорода равна 14,2 кДж/моль и в избытке кислорода — 7,5 кДж/моль.

Аналогичные зависимости скорости реакции окисления водорода от концентрации обоих реагентов были установлены В. И. Маршневой [348] для платины, нанесенной на силикагель, в интервале температур 252—293 К. Энергия активации как в избытке водорода, так и в избытке кислорода была одинакова и составляла 32,6 кДж/моль.

Большое число исследований, особенно за последние годы, проведено при низких давлениях. Кучаев и Темкин изучали механизм реакции масс-спектрометрическим методом при давлении 10^{-3} Па с измерением поверхностных концентраций методом ионно-ионной эмиссии [145]. Авторы пришли к заключению о наличии двух маршрутов. В избытке водорода реакция протекает через взаимодействие атомарно-адсорбированных водорода и кислорода:

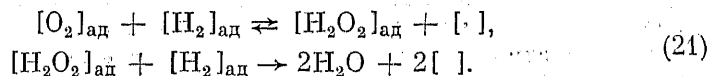


где $[]$ — центр адсорбции, в избытке же кислорода — путем взаимодействия диводорода газовой фазы с атомарно-адсорбированным кислородом:



В общем случае сочетание этих двух механизмов приводит к довольно сложному кинетическому уравнению, предельные же условия описываются кинетическими уравнениями первого порядка по давлению компонента, находящегося в недостатке, в соответствии с результатами работы [144].

Представление о том, что кислород вступает в реакцию после диссоциативной хемосорбции, разделяется большинством исследователей. В противоположность этому, авторы [146], исследовавшие кинетику в широком интервале температур (от 195 до 1273 К) при низких давлениях (10^{-1} — 10 Па) после предварительной тренировки платины в высоком вакууме (10^{-8} Па), пришли к оригинальному выводу, что реакция протекает в результате взаимодействия адсорбированных молекул дикислорода и диводорода:



Этой схеме соответствует кинетическое уравнение

$$r = \frac{k b_{\text{O}_2} b_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2}^2}{(b_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^3}, \quad (22)$$

не подтвердившееся в работах других исследователей.

Смит и Пальмер [179] исследовали взаимодействие дейтерия с кислородом на грани платины (111) методом молекулярного пучка. На основе полученных результатов они предположили, что реакция включает диссоциативную адсорбцию водорода и последующее взаимодействие четырех атомов водорода с адсорбированной молекулой O_2 . Авторы [180] использовали метод молекулярных пучков для изучения окисления H_2 на поли-

кристаллической платиновой ленте при давлении 10^{-4} Па в широком температурном интервале (300—1700 К) и пришли к выводу, что реакция протекает только по адсорбционному механизму, т. е. между атомами водорода и кислорода на поверхности Pt. Взаимодействие по ударному механизму, т. е. между молекулой H_2 из газовой фазы и атомом кислорода на поверхности, не имеет места. Истинная энергия активации реакции между адсорбированными атомами равна 84 кДж/моль.

Нортон [181] применил рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию для измерения изменений поверхностных концентраций кислорода на платиновой фольге. Для восстановления диводородом адсорбированного кислорода он предложил следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{d\Theta_0}{dt} = kP_{H_2}\Theta_0(1 - \Theta_0),$$

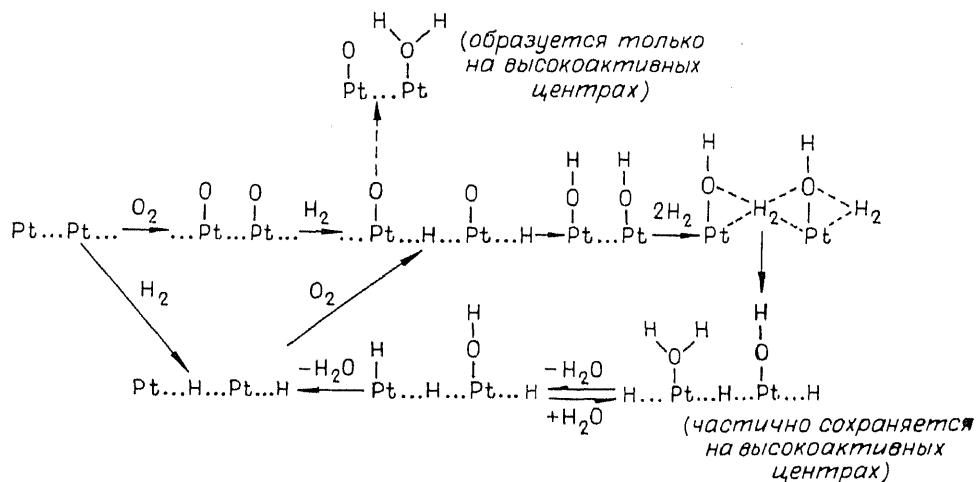
где Θ_0 — доля поверхности, занятая кислородом; t — время. Вероятность образования воды при ударе молекулы H_2 о поверхность, γ равна 0,02 при $\Theta_0 = 0,2$ и 273 К. При снижении температуры до 200 К γ уменьшается в 1,8 раза. Нортон предполагает, что взаимодействие происходит в результате слабой диссоциативной адсорбции водорода, требующей только одно свободное место на поверхности, с последующим взаимодействием между атомами водорода и кислорода. Это предположение внушает сомнения, так как диссоциативная адсорбция не может быть слабой вследствие необходимости компенсации энергии разрыва связи в молекуле энергиями взаимодействия атомов с поверхностью металла. Более вероятным нам кажется предположение, что реакция происходит при столкновении молекулы H_2 с адсорбированным атомом кислорода, рядом с которым находится свободное место. Из температурной зависимости γ следует, что энергия активации такого взаимодействия равна 3,7 кДж/моль.

Коллинз и сотр. [182] также предприняли измерение γ с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии при 295 К. Кривая распределения энергии смещается в результате адсорбции кислорода. Снятие кислорода в результате воздействия водородом восстанавливает положение кривой. Оказалось, что для этого достаточно $0,2$ Л (Л = 10^{-6} торр·с), что отвечает значению $\gamma = 0,7$.

Берначек и Саморджай [183], используя метод молекулярных пучков, исследовали вероятность диссоциативной адсорбции малых молекул на ступенчатой грани платины Pt [9 (111) × (111)], в том числе диводорода и диоксида. При направлении пучка молекул D_2 на поверхность, находящуюся в атмосфере кислорода, вероятность реакции γ оказалась равной всего $2 \cdot 10^{-4}$ при температуре поверхности 1000 К и пучка 3000 К. Если молекулярный пучок кислорода направляется на поверхность, находящуюся под воздействием водорода, то $\gamma = 2,2 \cdot 10^{-5}$. Авторы полагают, что для гладкой грани (111) γ еще меньше на три порядка. Пониженное значение γ в этих опытах может быть связано с малой поверхностной концентрацией кислорода из-за высокой температуры поверхности. Возникает, однако, серьезная проблема корректности перенесения выводов этих исследований на протекание реакции при обычных давлениях. Будар и сотр. [184] определили величину γ из своих исследований, проведенных при обычном давлении с дисперсной платиной, нанесенной на силикагель, и нашли ее порядка 10^{-7} , т. е. много ниже, чем найдено в опытах при низких давлениях. Они полагают, что это не связано с изменением механизма реакции, а определяется значительно более плотным покрытием по-

верхности катализатора при обычных давлениях слоем хемосорбированных частиц, что существенно снижает скорость реакции по сравнению с протеканием при низких давлениях.

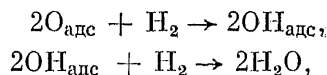
Томпкинс и сотр. [207] изучали реакцию взаимодействия атомарно-адсорбированного кислорода с диводородом и атомарно-адсорбированного водорода с дикислородом, измеряя в процессе реакции поверхностный потенциал платины, и пришли к следующей схеме элементарных стадий:



Обнаружена значительная адсорбция воды при 195 К как на чистой поверхности платины, так и на покрытой атомами кислорода.

Другие металлы. Другие металлы платиновой группы в отношении окисления диводорода характеризуются кинетическими закономерностями, близкими к описанным для платины. На легко окисляемых металлах стационарную реакцию можно исследовать только в избытке водорода; в этих условиях ее скорость пропорциональна давлению кислорода.

В случае серебра, не адсорбирующего водород, реакция окисления водорода протекает только по пути взаимодействия диводорода с адсорбированным кислородом. Основная часть его равноценна в отношении этого взаимодействия. Установлено, что реакция между адсорбированным кислородом и диводородом протекает в два этапа:



причем константа скорости второго этапа на два порядка меньше константы скорости первого [147].

Бентон и Элгин [148] нашли, что скорость реакции пропорциональна давлению водорода и не зависит от давления кислорода. С. Я. Пшежецкий и М. Л. Влодавец [149], предполагая взаимодействие диводорода с диссоциативно адсорбированным кислородом, пришли к уравнению

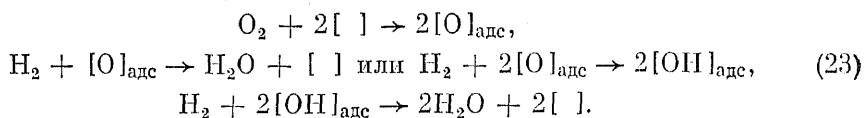
$$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2}}{k_1 P_{\text{O}_2} + 1/2 k_2 P_{\text{H}_2}},$$

где k_1 — константа скорости адсорбции кислорода и k_2 — константа ско-

рости взаимодействия диводорода с адсорбированным кислородом. Энергия активации суммарной реакции равна 33,5 кДж/моль.

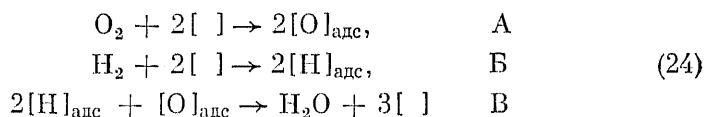
Механизм окисления диводорода на металлических катализаторах. Механизм окисления диводорода на металлических катализаторах включает образование на поверхности катализатора хемосорбированных атомов кислорода. Диссоциативная хемосорбция дикислорода на чистых поверхностях металлов протекает с относительно большой скоростью.

Диводород может вступать в реакцию как в молекулярной форме, так и в виде атомов, хемосорбированных на катализаторе. Первому случаю отвечает схема элементарных стадий:

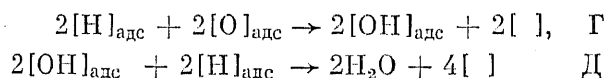


Теоретический расчет [210] показывает, что взаимодействие диводорода с хемосорбированным кислородом (механизм Или — Ридила) может протекать с энергией активации, близкой к нулю. Второй вариант, с промежуточным образованием гидроксидов, доказан для серебряных катализаторов.

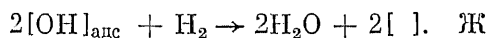
Тот случай, когда водород вступает в реакцию в форме адсорбированных атомов, описывается следующими схемами:



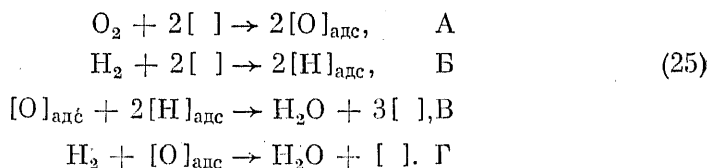
или



или

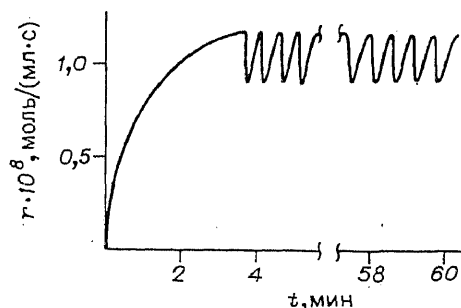


На платиновых катализаторах водород вступает в реакцию как в молекулярной, так и в атомарной форме. Сокращенно это можно представить в следующем виде:



На основе этих схем могут быть объяснены и критические явления, наблюдаемые при окислении водорода. К ним относится неоднозначность стационарных состояний при проведении реакции на платине и никеле [150], а также возникновение в определенных условиях колебательного режима осуществления реакции. Колебательный режим протекания реакции окисления водорода наблюдался, начиная с 1972 г., рядом ученых [151, 152, 158]. Недавно появились обзорные статьи, посвященные этим исследованиям [153—155]. Несмотря на некоторые расхождения в результатах отдельных исследований, можно считать установленным, что в определенном интервале составов реакционной смеси и температур окисле-

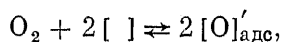
Рис. 17. Автоколебания скорости реакции окисления водорода на никеле (613 К, $P_{H_2} = 101$ кПа, $P_{O_2} = 0,1$ кПа) [152].



ние водорода на платине или никеле протекает с периодически изменяющейся скоростью (рис. 17). Новые данные по колебательным режимам при каталитическом окислении водорода приведены в работах [156—158]. Колебательный режим наблюдается в определенных условиях и при окислении СО на платиновых катализаторах. Кинетические уравнения, отвечающие этапам схемы (25), предполагая идеальную адсорбцию на однородной поверхности, дают однозначность решения. Для объяснения критических явлений и возникновения колебательного режима требуются дополнительные предположения. Авторы [160] предположили, что энергии активации стадий образования воды (25В и 25Г) зависят от покрытия поверхности катализатора кислородом $[O]_{адс}$, а именно:

$$E_B = E_B^0 + \alpha_B [[O]_{адс}]; \quad E_G = E_G^0 + \alpha_G [[O]_{адс}].$$

В этом случае решение системы кинетических уравнений схемы (25) в определенном интервале значений параметров приводит к автоколебаниям. Возможны и другие качественные объяснения. Так, из той же схемы (25), сохранив представление об однородности поверхности, но добавив буферную стадию



где $[O]_{адс}'$ — инертное промежуточное состояние адсорбированного кислорода, не участвующее в стадиях (25В) и (25Г) образования воды, получим совокупность кинетических уравнений, решение которых при определенных значениях параметров приводит к автоколебаниям поверхностных концентраций, а значит и скорости.

Влияние структуры поверхности металла. Структура поверхности металлических катализаторов может оказывать влияние на их активность. Поэтому для глубокого количественного анализа необходимо учитывать структуру поверхности катализатора и топохимический характер образования двумерного хемосорбционного слоя и его взаимодействие со вторым компонентом реакции. Примером может служить исследование скорости реакции хемосорбированного кислорода с диводородом на грани (110) никеля. На рис. 18 приведена экспериментальная кривая (1) изменения скорости образования воды от температуры. Исходя из схемы механизма (24 АВВГ), авторы получили расчетную кривую (2), не согласующуюся с экспериментальными данными. Однако если учесть упомянутое выше постоянство скорости адсорбции кислорода и топохимический характер взаимодействия на границе раздела поверхностных фаз, то получается кривая (3), хорошо воспроизводящая найденный экспериментально резкий подъем скорости реакции вблизи 450 К [161, 162].

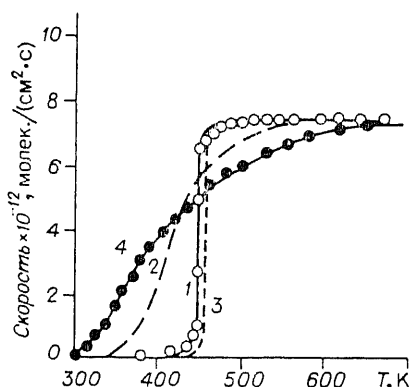


Рис. 18. Температурная зависимость скорости окисления водорода на гранях никеля (110) и (111).

1 — экспериментальная кривая на Ni (110); 2 — расчетная кривая, предполагающая равномерное распределение адсорбированных кислорода и водорода; 3 — расчетная кривая, учитывающая островковый характер адсорбции кислорода; 4 — экспериментальная кривая при грани Ni (111).

Относительная каталитическая активность различных граней платины исследовалась качественно с помощью электронного проектора (ПЭМ) [163, 164]. После адсорбции на платиновом острие кислорода при 78 К до насыщения вводился водород при давлении $7 \cdot 10^{-4}$ Па. При температуре 135—160 К наблюдалось снятие кислорода, проявляющееся в уменьшении работы выхода и соответствующего возрастания эмиссии. Этот процесс начинался со ступенчатых граней, прилегающих к грани (111), и постепенно перемещался в гранях (012), (013) и (023). На этих «рыхлых» гранях кислород, по-видимому, связывается наиболее прочно. Аналогичная картина, но при более высокой температуре (150—250 К) наблюдалась для родия и иридия (табл. 11) [163, 200, 201].

Различие УКА разных граней одного и того же металла зависит от характера хемосорбции на них кислорода. На рис. 19 приведены зависимости скорости взаимодействия водорода с хемосорбированным кислородом на гранях (110), (100) и (111) никеля от степени покрытия [165]. В области малых покрытий, когда имеет место идеальная адсорбция, скорость реакции на грани (100) на несколько порядков ниже, чем на остальных основных гранях, но при степенях заполнения поверхности кислородом 0,35

Таблица 11

Характеристики низкотемпературной реакции $\text{H}_2 + \text{O}_{\text{адс}}$ на Pt, Rh, Ir, полученные с помощью ПЭМ

Металл	Условия адсорбции кислорода		P_{H_2} , Па	Температура реакции, К	E , кДж/моль	Граница реакции	Активность граней
	$T_{\text{адс}}$, К	экспозиция, Л					
Pt	78	100	$5 \cdot 10^{-4}$	105—200	7	Есть	(331) > (111) > (110) > > (100) _{ступ} > (210)
Rh	78	300	$2 \cdot 10^{-5}$	165—180	9	»	(100) _{ступ} ~ (110) > > (311), (331) > (111) > > (210)
Ir	78	150	$3 \cdot 10^{-5}$	150—250	8	»	(321) > (111) > (110) > > (100) _{ступ} > (210)

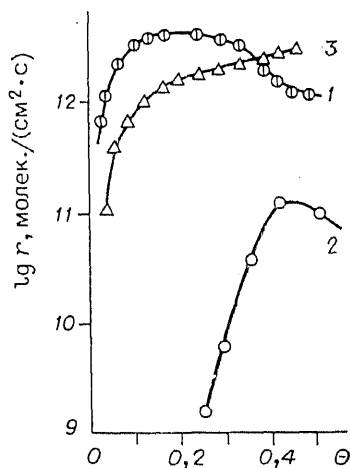


Рис. 19. Зависимость скорости взаимодействия водорода с преадсорбированным кислородом от степени покрытия поверхности ($P_{H_2} = 4,1 \cdot 10^2$ Па, 438 К).

1 — Ni (110); 2 — Ni (100); 3 — Ni (111).

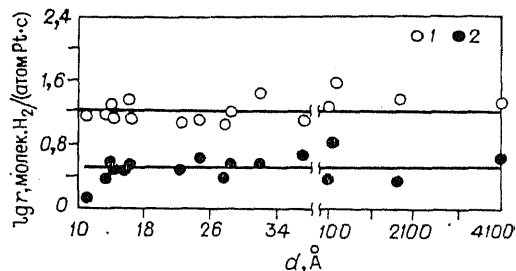


Рис. 20. Зависимость удельной скорости окисления водорода от размера частиц платины, нанесенной на силикагель при 293 К.

— 1% H_2 и 7% O_2 ; 2 — 3% H_2 и 1% O_2 [348].

и выше хемосорбция носит реконструктивный характер и различие в активностях незначительно.

Ряд исследований посвящен влиянию структуры поверхности и дисперсности на УКА. Исследования, проведенные безградиентным методом, исключаяющим влияние процессов переноса вещества и тепла, показали, что при стационарном состоянии поверхности УКА массивной платины (проволока, фольга), платиновой черни и платины, нанесенной на силикагель, приблизительно одинаковы. Поверхность платины измерялась методом хемосорбции водорода [166]. Эти данные, а также результаты измерений УКА для других реакций и катализаторов привели к формулировке общего правила о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности катализаторов постоянного состава [346]. Это правило легко объяснить воздействием реакционной смеси на свойства твердых катализаторов. В результате этого воздействия катализаторы одинакового химического состава должны приходить в одинаковое стационарное состояние независимо от исходного состояния поверхности [347]. Для очень мелких кристаллов возможны отклонения. Так, путем нанесения платины на $\Theta-Al_2O_3$ из раствора бис- α -аллила платины в пентане, а также из раствора платинохлористо-водородной кислоты и последующего прокалывания в различных условиях удалось приготовить образцы с вариацией размеров кристаллов Pt от 1,2 до 140 нм при одинаковом общем содержании платины. Измерение активности в проточно-циркуляционной установке в избытке кислорода при 303 К показало, что УКА не меняется существенно при уменьшении размера кристаллов до 3 нм, но при дальнейшем уменьшении размеров резко снижается более чем на порядок. При нанесении платины на силикагель УКА сохраняется постоянной при изменении дисперсности платины в тех же пределах [167]. Маршинева и сотр. не обнаружили изменения УКА платины, нанесенной на силикагель, при уменьшении размера кристаллов платины до 1,5 нм (рис. 20) [348]. Изменение активности очень маленьких кристаллов платины можно объяснить их взаимодействием с носителем. В этой связи инте-

ресны результаты Кацера и Сайерса [168], полученные при исследовании дисперсной платины на оксиде алюминия рентгеноспектральным методом (EXAFS). Они обнаружили в кристаллах меньше 2 нм дефицит электронов, переходящих, вероятно, в оксид алюминия. С уменьшением размера кристаллов электронная дефицитность возрастает. Обнаружена корреляция между электронной дефицитностью и УКА платины в отношении реакции окисления аммиака.

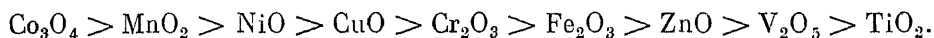
Полтораки и сотр. [208] сообщают, что в случае платины, нанесенной на силикагель, реакционная способность хемосорбированного кислорода по отношению к диводороду существенно снижается с уменьшением размера частиц платины.

В отличие от приведенных выше результатов, Хансон и Будар [169], исследуя платину на силикагеле (при дисперсности от 0,14 до 1), нашли, что в смесях с избытком водорода УКА возрастает с ростом дисперсности в 7 раз, в смесях же с избытком кислорода остается приблизительно постоянной. Они объясняют это коррозионной адсорбцией кислорода в смесях, содержащих его избыток, что приводит к выравниванию свойств поверхности.

При исследовании окисления водорода на платине и палладии, нанесенных на некоторые оксиды, в ряде работ [170, 171] наблюдалась повышенная активность, значительно превышающая аддитивную. Это явление близко к наблюдениям об ускорении восстановления многих оксидов в присутствии малых количеств платины [172—175]. Для объяснения этих явлений в большинстве работ предполагается переполнение (спил-ловер) диссоциативно хемосорбированного водорода с поверхности платины на поверхность оксида, где он реагирует с кислородом катализатора. Аналогичные явления наблюдались и в других реакциях с участием водорода на нанесенных платиновых катализаторах [176]. Механизм этого явления пока не раскрыт.

ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Оксиды переходных металлов. Оксиды переходных металлов уступают металлам по величине УКА в отношении окисления диводорода. По убывающей активности оксиды металлов 4-го периода можно расположить в следующей последовательности (табл. 12):



Каталитическая активность измерялась безградиентным методом при стационарном состоянии катализатора в реакционной смеси, содержащей значительный избыток кислорода, что исключало возможность восстановления. Удельная каталитическая активность (УКА) относилась к одному квадратному сантиметру поверхности и измерялась числом молекул кислорода, прореагировавших в 1 с. В приведенном ряду УКА изменяется почти на шесть порядков от $5,5 \cdot 10^{13}$ для Co_3O_4 до $8,7 \cdot 10^7$ молекул $\text{O}_2/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ для TiO_2 при 573 К и давлении водорода 1 кПа [185, 186].

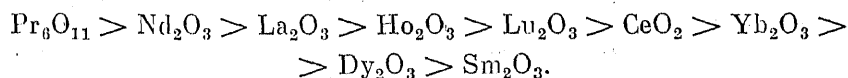
По УКА оксиды кадмия и олова несколько превосходят оксид железа, а оксид свинца ему уступает; еще ниже УКА оксидов вольфрама и молибдена.

Т а б л и ц а 12

Окисление водорода в избытке кислорода на оксидах металлов [185, 186]

Катализатор	Температур- ный интер- вал, К	Скорость реакции (моле- кул $O_2/(см^2 \cdot с)$ при 573 К $C_{H_2} = 0,33$ ммоль/л		E , кДж/моль	Порядок по водороду		Порядок по кисло- роду
		$P_{O_2}=100$ кПа [185]	$P_{O_2}=27$ кПа [186]		[185]	[186]	
Co_3O_4	323—358	$5,50 \cdot 10^{13}$	$1,47 \cdot 10^{14}$	50 ± 4	1,0	0,8	0
CuO	358—398	$2,20 \cdot 10^{13}$	$9,47 \cdot 10^{13}$	59 ± 4	1,0	0,7	0
MnO_2	373—408	$1,10 \cdot 10^{13}$	$7,57 \cdot 10^{12}$	56 ± 2	1,0	1,0	0
$NiO - I$	420—470	$1,79 \cdot 10^{12}$	$7,18 \cdot 10^{12}$	61 ± 2	1,0	0,8	0
Cr_2O_3	458—508	$2,00 \cdot 10^{12}$	$2,53 \cdot 10^{12}$	77 ± 6	0,5	0,6	0
Fe_2O_3	498—552	$2,91 \cdot 10^{11}$	$6,82 \cdot 10^{11}$	71 ± 8	0,6	0,7	0
ZnO	573—623	$3,85 \cdot 10^{10}$	$1,21 \cdot 10^{11}$	96 ± 4	0,7	0,7	0
V_2O_5	693—743	$9,10 \cdot 10^9$	$1,52 \cdot 10^9$	82 ± 6	0,8	1,0	0
TiO_2	743—793	$8,65 \cdot 10^7$	$1,85 \cdot 10^8$	92 ± 4	0,8	1,0	0

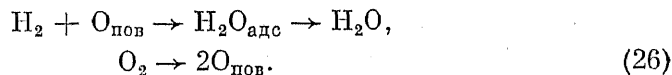
УКА оксидов редкоземельных металлов уменьшается в следующей последовательности:



Наиболее активный оксид празеодима уступает по активности оксиду железа [187]. Оксиды магния и алюминия практически неактивны.

При замене водорода дейтерием скорость реакции снижается: кинетический изотопный эффект r_{H_2}/r_{D_2} составляет для разных оксидов от 1,2 до 1,7 [188].

При окислении водорода на оксидах, в отличие от металлов, не происходит диссоциативной адсорбции диводорода и каталитическое превращение в случае стадийного механизма протекает по схеме:



Вступающий в реакцию поверхностный кислород, вероятнее всего, находится в форме O^{2-} . Энергия его связи с катализатором, а следовательно, и реакционная способность могут меняться в зависимости от окружения катионами (координации). Если десорбция образующейся воды происходит достаточно быстро, то кинетика окисления отвечает первому порядку по водороду и нулевому по кислороду:

$$r = kP_{H_2}.$$

Первая стадия схемы (26) может включать промежуточное образование гидроксидов на поверхности катализатора.

На ZnO , CdO , Cr_2O_3 наблюдались пониженные порядки по водороду (0,5—0,7).

Приведенная выше последовательность изменения УКА оксидов в отношении окисления водорода совпадает с приведенной в предыдущем разделе для изотопного обмена в дикислороде, протекающего по III механизму. Как будет показано в следующих разделах, та же последовательность имеет место и при окислении CO , полном окислении легких углеводов,

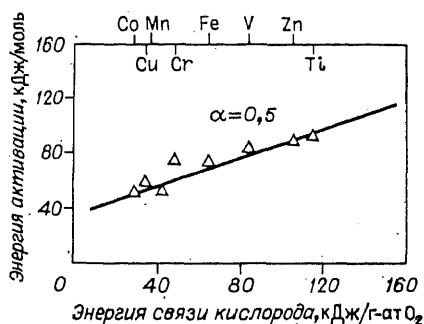


Рис. 21. Зависимость энергии активации окисления водорода на оксидных катализаторах от энергии связи кислорода на поверхности катализатора [212].

спиртов и ряда других соединений. Значения энергий активации и абсолютные величины скоростей разных реакций отличаются значительно, но относительные изменения в ряду оксидов очень схожи.

Общим фактором, определяющим эту корреляцию, является энергия связи кислорода на поверхности катализатора [189]. Каталитическая активность тем выше, чем меньше энергия связи кислорода (рис. 21) [190]. Это позволяет предположить, что более трудной стадией в схеме (26) является стадия I. При ее осуществлении разрывается связь кислорода поверхности с катализатором, связь между атомами водорода в диводороде и образуются связи между водородом и кислородом. В ряду оксидных катализаторов изменяется только первая составляющая — энергия связи кислорода с катализатором. В соответствии с этим энергия активного комплекса этой стадии должна изменяться при переходе от одного катализатора к другому на некоторую долю этой величины:

$$\ln r \sim E = E_0 + \alpha \cdot q.$$

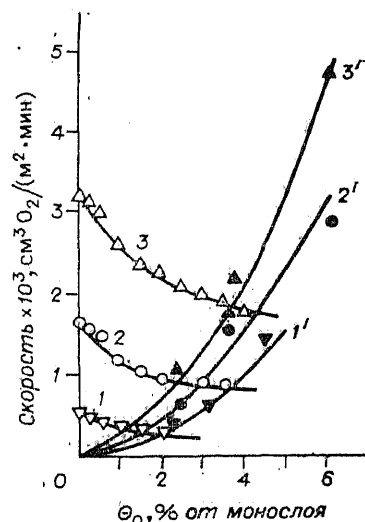
Здесь r — УКА катализатора; E — энергия активации; q — энергия связи кислорода с катализатором; E_0 и α — постоянные, причем $1 \geq \alpha \geq 0$. Из наклона прямой рис. 21 следует, что для окисления водорода α составляет $0,5 \pm 0,1$.

Различие каталитических свойств оксидных катализаторов в отношении окисления водорода преимущественно обусловлено энергией связи кислорода с поверхностью. Взаимодействие окисляемого вещества с катализатором имеет много меньшее значение. Отклонения наблюдаются лишь в случае больших энергий связи кислорода. На основании этого можно предположить, что стадии взаимодействия водорода с кислородом катализатора и реокисления поверхности катализатора диоксидом осуществляются раздельно. Это предположение было проверено экспериментально путем независимого измерения скорости восстановления катализатора водородом и реокисления его кислородом при стационарном состоянии катализатора.

При раздельном механизме эти скорости должны совпадать со скоростью каталитической реакции в присутствии обоих компонентов. Пример такой проверки приведен на рис. 22. Оказалось, что при повышенных температурах реакции полного окисления осуществляются по механизму раздельного взаимодействия реагентов с катализатором. Более трудной стадией является восстановление катализатора окисляемым веществом, и концентрация кислорода на поверхности катализатора незначительно отличается от равновесной при обработке кислородом. При повышенных температурах скорости каталитической реакции и восстановления катализатора окисляемым веществом совпадают, но при снижении температу-

Рис. 22. Зависимость скорости восстановления (1—3) и реокисления (1'—3') диоксида марганца от количества снятого с поверхности кислорода. $P_{H_2} = P_{O_2} = 825$ Па [186].

1, 1' — 374 К; 2, 2' — 395 К; 3, 3' — 410 К.



ры во многих случаях скорость каталитической реакции, начиная с определенной температуры, уменьшается медленнее и начинает превышать скорость восстановления. Можно предположить, что это связано с неполным выравниванием распределения энергии после стадии реокисления катализатора дикислородом. При диссоциативном связывании кислорода не сразу достигается состояние, отвечающее минимуму свободной энергии. Естественно предположить, что взаимодействие окисляемого вещества с таким кислородом протекает с меньшей энергией активации и соответственно с большей скоростью. Это отвечает гособому случаю межстадийной компенсации, когда энергия, освобождаемая при протекании более легкой стадии (реокисление катализатора дикислородом), используется для облегчения более трудной стадии (отнятие кислорода от катализатора окисляемым веществом).

При сближении этапов восстановления и реокисления катализатора отдельный механизм в пределе переходит в слитный, когда реакция осуществляется при одновременном взаимодействии окисляемого вещества и кислорода с катализатором.

Во всех случаях каталитическая активность оксидных катализаторов определяется энергией связи кислорода на поверхности оксида и, если эта энергия невелика, не зависит от взаимодействия с катализатором окисляемого вещества. Стадия отрыва кислорода от катализатора окисляемым веществом включает переход электронов от ионов кислорода к катионам металла и энергия этого перехода определяет сравнительные каталитические свойства оксидов разных металлов.

Оксиды переходных металлов представляют собой полупроводники *n*- или *p*-типа. Начиная с 1930-х годов высказывались предположения о связи между полупроводниковыми и хемосорбционными свойствами твердых веществ. Наиболее последовательные разработки этих представлений были проведены Волькенштейном [202] и Хауффе [203] на основе зонной модели полупроводников. Волькенштейн при выводе качественных зависимостей исходил из предположения, что скорость каталитического процесса зависит от концентрации промежуточных продуктов хемосорбции, образующихся при участии или без участия свободных электронов и дырок. Положение уровня Ферми влияет на теплоту превой формы хемосорбции и, следовательно, на ее равновесную поверхностную концентрацию. Теплота второй формы хемосорбции не зависит от положения уровня Ферми, но при значительном заполнении поверхности ее концентрация также может меняться в зависимости от положения уровня Ферми вследствие вытеснения первой формой хемосорбции. Эти взгляды приобрели значительную популярность благодаря наглядности выводов

и предполагавшейся возможности регулирования каталитических и адсорбционных свойств полупроводников путем смещения уровня Ферми введением добавок с катионами другого заряда. Однако надежды на выявление простой связи между положением уровня Ферми и хемосорбционными и каталитическими характеристиками твердых катализаторов и на возможность предвидеть и регулировать таким путем каталитические свойства не подтвердились. Это обусловлено тем, что энергия взаимодействия реагирующих веществ (в рассматриваемом случае кислорода) с твердым катализатором определяется не только энергией электронного перехода, но и составляющей, не зависящей от уровня Ферми. Изменение состава катализатора с целью смещения этого уровня меняет и эту составляющую. Влияние ее изменения может быть противоположным и более значительным, чем изменение работы выхода [189]. Кроме того, при этих воздействиях может меняться и весь энергетический спектр поверхности [204]. Устранение этих недостатков чрезвычайно усложняет модель и лишает ее основных достоинств — наглядности выводов и возможности предвидения. Поэтому большим распространением в настоящее время пользуется подход, учитывающий локальное взаимодействие и опирающийся на экспериментальные данные.

Каталитическая активность смешанных оксидов. Каталитическая активность смешанных оксидных катализаторов в отношении окисления диводорода, как правило, не аддитивна. Примером могут служить бинарные оксидные соединения со структурой шпинели. На рис. 23 приведены УКА ферритов, хромитов и кобальтитов в отношении реакции окисления диводорода [190, 192, 193]. Для сравнения на том же рисунке показаны УКА простых оксидов. Сопоставление приведенных данных показывает, что каталитические свойства катионов переходных металлов в составе шпинелей не аддитивны, преобладающую роль играют трехвалентные катионы в октаэдрической координации, а свойства двухвалентных катионов в тетраэдрической координации отступают на второй план. Наиболее четко это проявляется в серии ферритов, каталитические активности которых мало различаются и близки к активности оксида железа. Так, УКА кобальтовой шпинели не отличается от УКА оксида железа, хотя активность Co_3O_4 в 200 раз превышает активность Fe_2O_3 . То же наблюдается для ферритов марганца и меди.

В ряду хромитов различия активностей несколько больше, но в среднем они не сильно отличаются от УКА оксида хрома. Исключение составляет хромит меди, близкий по УКА к оксиду меди. Каталитические активности кобальтитов различаются еще больше, но наиболее активные из них близки по активности к Co_3O_4 .

Для всех шпинелей, так же как и для простых оксидов, наблюдается линейная корреляция логарифма УКА и энергии связи кислорода на поверхности катализатора, что доказывает и в этом случае решающую роль этапа отрыва кислорода окисляемым веществом с поверхности катализатора. Различие УКА катионов переходных металлов в шпинелях в зависимости от координации обусловлено изменением силы поля лигандов, влияющего на потенциал ионизации катиона, а следовательно, и на энергию отрыва иона кислорода, отдающего электроны катиону металла.

Кроме того, каталитическая активность, отнесенная к одному катиону (АКА), существенно зависит от характера связи металл — кислород, возрастая с увеличением ее ковалентности и снижаясь с ростом ионности [194]. Это резко проявляется при сравнении АКА оксидов и кислородных

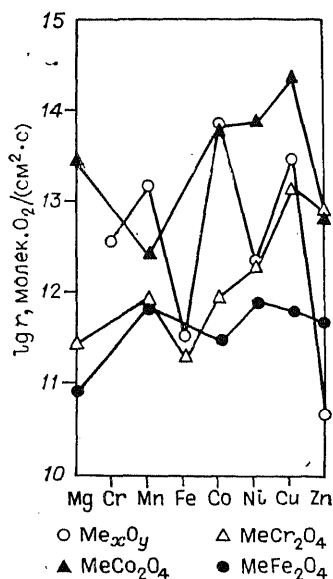


Рис. 23. УКА кобальтитов, ферритов и хромитов металлов 4-го периода в отношении окисления ди-водорода.

Таблица 13
Атомная каталитическая активность катионов меди в различных соединениях в реакции окисления ди-водорода

Соединение	АКА, $\frac{\text{молекул } O_2}{\text{с} \cdot \text{атом}}$
$CuSO_4$	0,0025
$Cu_3(PO_4)_2$	0,002
$CuCl_2$	0,0003
CuO	0,23

Таблица 14
Окисление водорода в избытке кислорода на оксидно-ванадиевых катализаторах, промотированных сульфатом калия [195]

Катализатор	Удельная скорость реакции, $\frac{\text{моль } H_2}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$; $T=673 \text{ K}$, $C_{H_2} = 10^{-4} \text{ моль/л}$	E , кДж/моль	Порядок реакции по водороду
V_2O_5	$3,3 \cdot 10^{-6}$	88	0,8
$V_2O_5 - 0,1K_2SO_4$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	21	0,9
$V_2O_5 - 0,3K_2SO_4$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	17	0,9
$V_2O_5 - 0,5K_2SO_4$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	67	0,9
$V_2O_5 - K_2SO_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	75	0,9

солей одного и того же металла. Как показано в табл. 13, АКА меди в оксиде на три порядка превышает АКА в солях. В шпинелях оттягивание электронных пар к трехвалентным катионам облегчает электронный переход от кислорода к этим катионам, вследствие чего определяющей для каталитических свойств шпинелей является природа трехвалентного иона.

При образовании в смешанных катализаторах нового соединения с пониженной энергией связи кислорода АКА может резко возрасти. Так, при добавлении к пентооксиду ванадия сульфата калия УКА возрастает на три порядка (табл. 14) в результате образования поливанадатов и сульфованадатов калия [195].

В смешанных катализаторах $V_2O_5 - MoO_3$ УКА проходит через максимум при 30% MoO_3 и возрастает по сравнению с чистым V_2O_5 в 3 раза. Ильченко и сотр. [196] при исследовании кинетики окисления водорода на этих катализаторах обнаружили гетерогенно-гомогенное протекание реакции при составах реакционной смеси, близких к критическим пределам воспламенения. Реакция в этих условиях начинается на поверхности катализатора, но образующиеся радикалы (Н или ОН) десорбируются в объем, где дают начало гомогенному цепному процессу. Не исключено, что подобные осложнения возможны в определенных условиях и при осуществлении реакции на других катализаторах.

Влияние координации на каталитические свойства особенно отчетливо проявляется при введении катионов переходных металлов в инертные матрицы. Так, в кобальт-магниево-хромовых катализаторах, представляю-

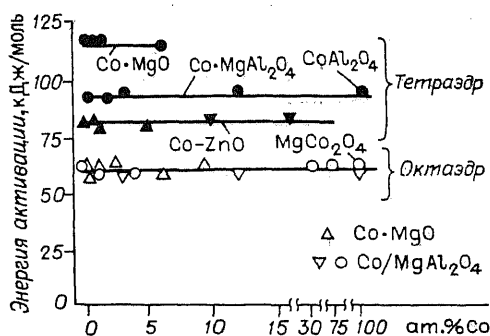


Рис. 24. Энергии активации ионов кобальта тетраэдрической и октаэдрической координации в различных матрицах в отношении окисления диводорода [197].

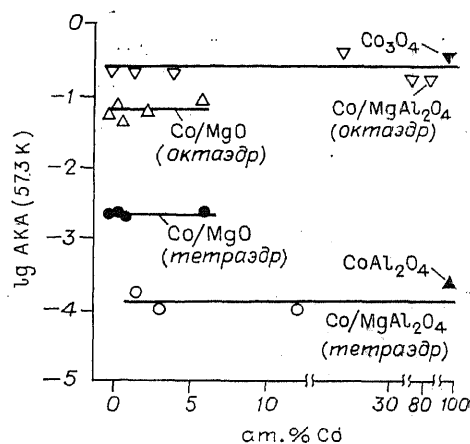


Рис. 25. АКА ионов кобальта разной координации в различных матрицах в отношении окисления диводорода при 573 К [198].

щих собой твердые растворы замещения ионов магния на ионы кобальта, методом ЭПР обнаружены два типа ионов кобальта. Ионы типа I находятся на поверхности в поле искаженного тетраэдра и остаются в форме Co^{2+} даже при воздействии кислорода при 773 К. Ионы типа II находятся в шестикординированном положении и легко восстанавливаются и окисляются уже при низких температурах [197]. Реакция окисления водорода на ионах I типа протекает с энергией активации 127 кДж/моль, а на ионах типа II — 63 кДж/моль. Доля ионов типа II на четыре порядка меньше, чем I типа, но благодаря низкой энергии активации их участие в реакции становится заметным при 740 К и при содержании кобальта равным 10%. Аналогичные состояния ионов кобальта обнаружены Юрьевой и Кузнецовой [198] и в твердых растворах в алюмомagneзиевой шпинели. На рис. 24 и 25 приведены значения энергии активации и АКА твердых растворов в зависимости от содержания кобальта.

Исследования методом ЭПР твердых растворов оксида меди в оксиде магния показали, что при малых концентрациях меди она преимущественно находится в виде изолированных ионов. С ростом концентрации меди возникают ассоциаты с сильным взаимодействием. Измерение АКА в отношении окисления диводорода показало, что в области малых концентраций она мала, на три порядка ниже, чем в оксиде меди. С образованием ассоциатов АКА возрастает и при концентрации 20% (предел растворимости) в 30 раз выше, чем при малых концентрациях [199].

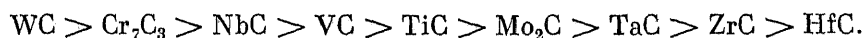
КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ

Карбиды переходных металлов обладают относительно высокой каталитической активностью в отношении реакции взаимодействия H_2 с O_2 , уступая соответствующим элементам в металлическом состоянии, но существенно превосходя их оксиды. В реакционных смесях с избытком кис-

Т а б л и ц а 15
Кинетические характеристики реакции окисления водорода на
карбидах переходных металлов [206]

Катализатор	Катализ в избытке кисло- рода		Катализ в избытке водо- рода	
	623 К, $P_{H_2}=5,5$ кПа, $P_{O_2}=22$ кПа		623 К, $P_{H_2}=22$ кПа, $P_{O_2}=2,8$ кПа	
	$r \cdot 10^{-13}$, мо- лекул/(см ² ·с)	E , кДж/моль	$r \cdot 10^{-13}$, мо- лекул/(см ² ·с)	E , кДж/моль
TiC	0,32	113,0±4	0,32	125,5
ZrC	0,14	125,5±4	0,40	79,5±8
HfC	0,10	75,3	0,17	75,3
VC	0,33	96,2	0,37	192,5
NbC	0,41	154,8	0,12	41,8
TaC	0,19	54,4±8	0,32	75,3
Cr ₇ C ₃	2,14	62,8±8	4,27	71,1±8
Mo ₂ C	0,24	75,3	0,98	125,5
WC	10,0	46,0±8	20,9	29,3

лорода исследованные карбиды по УКА располагаются в следующей последовательности:



При избытке в реакционной смеси водорода последовательность несколько меняется:



Карбид вольфрама превосходит по УКА такие активные оксидные катализаторы, как MnO_2 и NiO , и менее, чем на порядок, уступает самым активным оксидам Co_3O_4 и CuO [205]. Кинетические характеристики реакции окисления водорода приведены в табл. 15. В табл. 16 приведено сравнение УКА металлов, карбидов и оксидов.

В процессе катализа при избытке в реакционной смеси кислорода поверхность карбидов в значительной степени покрыта атомарно-адсорбированным кислородом, что затрудняет диссоциативную адсорбцию водорода и делает наиболее вероятным осуществление реакции путем взаимодействия диводорода с атомарно-адсорбированным кислородом (схема 23). При избытке в газовой фазе водорода поверхность карбидов освобождает

Т а б л и ц а 16

Удельные каталитические активности металлов, карбидов и оксидов в отношении
окисления водорода (623 К, $P_{H_2} = 22$ кПа, $P_{O_2} = 5,5$ кПа)

Катали- затор	r , моле- кул/ (см ² ·с)	Катали- затор	r , моле- кул/ (см ² ·с)	Катали- затор	r , молекул/ (см ² ·с)	Катали- затор	r , молекул/ (см ² ·с)
Cr	$1,6 \cdot 10^{17}$	Mo	$1,6 \cdot 10^{17}$	W	$5 \cdot 10^{16}$	V	$1,5 \cdot 10^{16}$
Cr ₇ C ₃	$4,3 \cdot 10^{13}$	Mo ₂ C	$1,0 \cdot 10^{13}$	WC	$2,1 \cdot 10^{14}$	VC	$3,7 \cdot 10^{12}$
Cr ₂ O ₃	10^{13}	MoO ₃	$3,3 \cdot 10^{10}$	WO ₃	$2,2 \cdot 10^{12}$	V ₂ O ₅	$7,3 \cdot 10^{10}$

ется от кислорода и становятся возможными диссоциативная адсорбция водорода и протекание реакции по схеме 24 [206]. Следует отметить устойчивость карбидов при проведении реакции как в избытке кислорода, так и в избытке водорода.

5. ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Реакция $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ экзотермична ($\Delta H_{298}^0 = -282,6$ кДж/моль) и практически необратима до 1500 К ($\Delta G_{298}^0 = -256,7$ кДж/моль); $\Delta S = -20,7$ э. е.).

Взаимодействию оксида углерода с диоксидом посвящено особенно много исследований. Кажущаяся простота этой реакции сделала ее излюбленным объектом при изучении общих вопросов гетерогенного катализа: зависимости каталитической активности от структуры поверхности и дисперсности активного компонента, характера взаимодействия реагентов с катализатором, энергии поверхностных связей и многих других.

Практическое значение окисления оксида углерода связано с его токсичностью и необходимостью обезвреживания выхлопных газов транспортных двигателей и производственных предприятий.

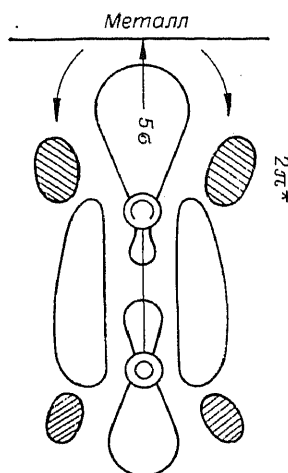
Гомогенное окисление оксида углерода протекает по цепному механизму с разветвляющимися цепями. Для этого необходимо присутствие в небольших количествах водородсодержащих соединений, так как в развитии цепей участвуют гидроксильные радикалы и атомы водорода. Каталитическое окисление на твердых катализаторах не связано с цепным механизмом, но в определенных условиях возможно возникновение цепной реакции в приповерхностном объеме газовой фазы.

Относительная каталитическая активность различных веществ в отношении окисления оксида углерода весьма сходна с активностью в отношении окисления диводорода. Наибольшей активностью обладают переходные металлы и их соединения. Для практических целей используются оксидные соединения меди, хрома, кобальта, марганца и другие как в чистом виде, так и нанесенные на носители, чаще всего оксид алюминия. Катализаторы обезвреживания выхлопных газов транспорта, наряду с оксидами, обычно содержат небольшие количества платины или палладия.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ, АДСОРБЦИЯ СО НА МЕТАЛЛАХ

В последние годы проведено большое число исследований по хемосорбции на металлах оксида углерода и его взаимодействию с диоксидом с использованием методов ДМЭ, электронной спектроскопии и термодесорбции при тщательной и контролируемой очистке поверхности в высоком вакууме (10^{-8} Па). На чистых поверхностях металлов адсорбция СО осуществляется с большой скоростью с коэффициентом прилипания 0,2—0,6, т. е. практически без энергии активации. Адсорбированные молекулы располагаются перпендикулярно к поверхности металла и расположены к ней атомом углерода. Взаимодействие включает акцепторно-донорную

Рис. 26. Схема донорно-акцепторного взаимодействия молекул CO с поверхностью переходного металла [259].



связь с электронным переходом от 5σ -орбитали оксида углерода к d_{xy} -орбитали металла и обратный перенос электрона с d -орбиталей металла на разрыхляющую $2\pi^*$ -орбиталь CO. Последнее приводит к ослаблению связи C—O и уменьшению ее частоты. Смещение отрицательного заряда к адсорбату увеличивает работу выхода электрона из металла. На рис. 26 представлена схема взаимодействия CO с поверхностью переходного металла.

На грани Pt (111) в начале адсорбции при температуре ниже 300 К дифракционная картина отвечает структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ при максимальном заполнении $\Theta = 0,33$ [243—245]. При увеличении экспозиции до 2 Л структура переходит в $c(4 \times 2)$, отвечающую заполнению $\Theta = 0,5$ ¹. При дальнейшем увеличении покрытия дифракционная картина указывает на сжатие единичной ячейки в направлении (110). Максимальное заполнение $\Theta = 0,68$ ($1,02 \cdot 10^{14}$ молекул/см²). На рис. 27 представлены схемы расположения адсорбированных молекул. В структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ каждая молекула CO взаимодействует с тремя атомами металла, а в структуре $c(4 \times 2)$ реализуется мостиковая связь с двумя атомами металла. Начальная теплота адсорбции равна 138 кДж/моль и уменьшается с ростом заполнения.

На грани Pt(110) после прогрева при 500 К наблюдается дифракционная картина, отвечающая структуре $(2 \times 1) p[2g]$. Начальная теплота адсорбции равна 113 кДж/моль.

Упорядоченное расположение адсорбированных молекул CO в виде определенных двухмерных структур наблюдается и для других переходных металлов [259].

Скорость адсорбции определяется величиной коэффициента прилипания (S), равного отношению числа адсорбированных молекул к числу ударившихся о поверхность. При адсорбции оксида углерода с увеличением степени заполнения поверхности (Θ) коэффициент прилипания первоначально сохраняется неизменным до $\Theta = 0,2 \div 0,4$ и при дальнейшем росте Θ быстро снижается [241]. На рис. 28 представлено изменение S с ростом покрытия поверхности при адсорбции CO на грани Pt (111). Подобная зависимость S от Θ объясняется на основе предположения о первичном связывании ударяющейся о поверхность молекулы в неупорядоченном состоянии, в котором она может перемещаться вдоль поверхности до встречи с вакантным местом, на котором происходит хемосорбция. Энергия связи при перемещении в пределах элементарной площадки меняется незначительно.

Термическая десорбция позволяет установить число форм адсорбции CO, различающихся по энергии связи. Для платины найдена одна форма, для палладия — две, α и β , в случае рения — пять. Физическая природа этих форм не установлена достаточно надежно.

¹ Физический смысл обозначений структур приведен в [292].

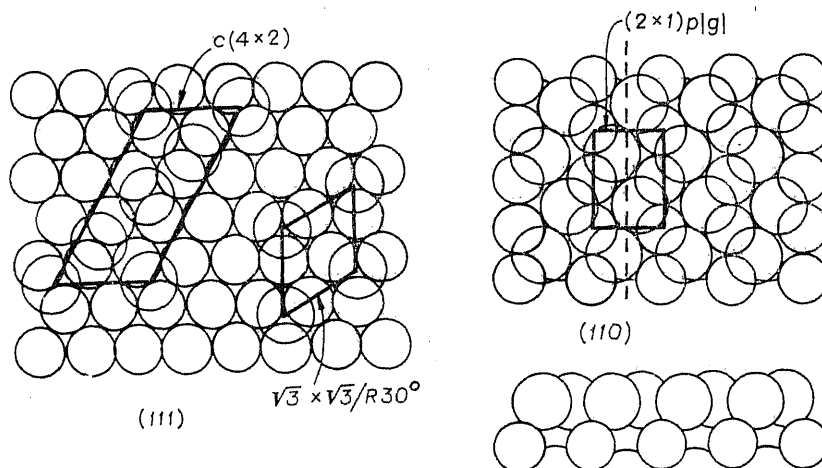
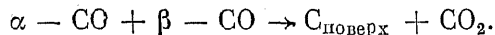


Рис. 27. Расположение адсорбированных молекул CO на гранях (111) и (110) платины [214].

Для каталитического превращения большое значение имеет изменение энергии связи C—O при адсорбции. Оно зависит от перехода *d*-электронов металла на разрыхляющую орбиталь оксида углерода и может приводить к диссоциативной адсорбции. У платины указанный электронный переход очень мал, о чем свидетельствует отсутствие увеличения работы выхода; диссоциативная адсорбция CO не наблюдается даже при высоких температурах. Некоторые исследователи указывают, что на Pd, Ir и Rh диссоциативная адсорбция становится заметной при повышении температуры. Так, Ждан и сотр. [242] наблюдали на грани Ir (110) частичную диссоциацию CO при нагреве до 600 К, тогда как для грани Ir (111) диссоциативная адсорбция не наблюдалась при нагреве до 700 К. Городецкий и Ньювенгойс [289] не обнаружили диссоциативную адсорбцию CO на Rh в интервале температур 300—1000 К при давлении 13 Па. На Ni, Co и Fe [221, 222] диссоциативная адсорбция CO заметна уже выше 320 К. По данным других исследователей, на этих металлах не происходит диссоциативной адсорбции CO. Объяснение этого явления состоит в переходе α -формы (атом углерода взаимодействует с металлом) в β -форму (как атом углерода, так и атом кислорода взаимодействует с металлом). Так, при адсорбции CO в β -форме на вольфраме энергия связи в молекуле CO равна 170 кДж/моль. При адсорбции на никеле идет реакция диспропорционирования:



Теплоты адсорбции CO для переходных металлов значительно не различаются (табл. 17) и близки к энергиям связи M—CO в карбонилах переходных металлов.

Кинетика и механизм окисления CO на платиновых и палладиевых катализаторах. За последнее десятилетие изучению окисления оксида углерода на платиновых и палладиевых катализаторах было посвящено большое число исследований главным образом в области низких давлений ($<10^{-2}$ Па), с использованием различных физических методов: ДМЭ, электронной спектроскопии, модулированных молекулярных пучков, термодесорбции и др. Это позволило Эртлу [259] высказать мнение, что окис-

Т а б л и ц а 17
Теплоты адсорбции СО при малых покрытиях,
кДж/моль

Металл	Грань		
	(111)	(100)	(110)
Ru	121 [217]		104 [261]
Rh	130 [262]	121 [262]	
Pd	143 [218]	152 [263]	167 [216]
Ir	143 [229]	146 [264]	155 [265]
Pt	138 [213]	134 [264]	104 [266]

ление СО можно считать наиболее изученной и понятой реакцией в области гетерогенного катализа. Вместе с тем опубликованные результаты содержат много противоречий как в части трактовки механизма, так и в отношении числовых значений основных кинетических характеристик.

На платиновых катализаторах кинетику и механизм каталитического окисления оксида углерода исследовал Лэнгмюр, нашедший, что выше 500 К реакция протекает путем взаимодействия молекул СО из газовой фазы с кислородом, адсорбированным на поверхности в атомарной форме [223].

Третьяков и сотр. [224, 225] очищали поверхность платины в вакууме (10^{-8} Па) и исследовали кинетику в статической установке при низких давлениях. В отличие от Лэнгмюра они полагают, что в реакции участвует кислород, адсорбированный как в атомной, так и в молекулярной форме. Оксид углерода реагирует с кислородом только из газовой фазы, в адсорбированном же состоянии лишь блокирует поверхность платины. Эти положения отвечают следующей схеме механизма:

1. $O_2 + [] \rightleftharpoons [O_2]$,
2. $CO + [] \rightleftharpoons [CO]$,
3. $[O_2] + [] \rightleftharpoons 2[O]$,
4. $[O_2] + CO \rightarrow CO_2 + [O]$,
5. $[O] + CO \rightarrow CO_2 + []$.

Последующие исследования не подтвердили предположений, положенных в основу этой схемы. В условиях протекания реакции окисления СО (температура 200—700 К) кислород на Pt и Pd адсорбируется при низких давлениях диссоциативно и необратимо. Адсорбированного диоксида на поверхности не обнаружено. Оксид углерода адсорбируется обратимо и недиссоциативно.

Исследование взаимодействия хемосорбированного оксида углерода с диоксидом газовой фазы показало, что при полном заполнении поверхности платины адсорбированным СО реакция не идет [225, 230, 231]. Однако при частичном освобождении поверхности, открывающей возможность диссоциативной адсорбции диоксида, реакция осуществляется со значительной скоростью. Это доказывает возможность взаимо-

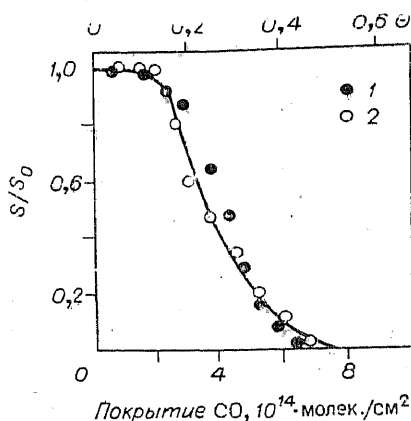


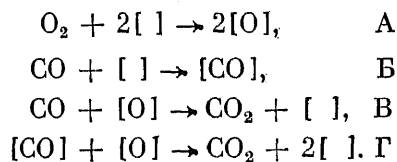
Рис. 28. Изменение относительного коэффициента прилипания S/S_0 с увеличением покрытия поверхности СО на Pt (111) при 300 К.
1 — [260]; 2 — [213].

действия хемосорбированных на поверхности платины СО и атомов кислорода.

Применение O_2^{18} и изучение изотопного состава образующегося CO_2 показало, что оксид углерода в ходе реакции не распадается и что поверхностный карбонат не является промежуточным веществом реакции [229].

При полном покрытии поверхности платины хемосорбированным в атомарной форме кислородом и введении газообразного СО образование CO_2 протекает с очень большой скоростью. Одновременно происходит и хемосорбция оксида углерода.

В соответствии с этим при рассмотрении механизма окисления оксида углерода надо учитывать возможность следующих элементарных стадий:



Из них может слагаться два реакционных маршрута. Первый — адсорбционный механизм Лэнгмюра — Хиншельвуда (ЛХ) состоит из стадий (А), (Б) и (Г) и второй — ударный механизм Или — Ридила (ИР) включает этапы (А) и (В).

Основная дискуссия была связана с реальностью второго ударного механизма. Вопрос имеет принципиальное значение для объяснения и предвидения каталитического действия. Справедливость ударного механизма означает, что хемосорбированный кислород настолько реакционноспособен, что окисляемое вещество может вступить с ним во взаимодействие без активации путем связи с катализатором. В этом случае роль катализатора определяется только его воздействием на диоксид, энергией связи и реакционной способностью атомов кислорода на его поверхности. Невозможность протекания реакции по ударному механизму означает, что наряду с активацией кислорода требуется и воздействие катализатора на окисляемое вещество. В рассматриваемом случае возможно химическое взаимодействие СО с катализатором, способствующее образованию активного комплекса, включающего одновременно катализатор и хемосорбированные на нем О и СО. Принципиально возможен и вариант, когда сильное химическое взаимодействие окисляемого вещества с катализатором уменьшает его реакционную способность по отношению к кислороду.

Возможность ударного механизма учитывали многие исследователи при обсуждении экспериментальных данных. Матсушима и сотр. [226] нашли, что при взаимодействии СО с кислородом, покрывающим поверхность платины, скорость реакции велика, прямо пропорциональна давлению СО и не зависит от степени покрытия поверхности кислородом в области больших покрытий ($1 \geq \Theta_0 \geq 0,4$). Энергия активации взаимодействия очень мала. Вероятность реакции при ударе СО о поверхность платины достигает максимального значения (0,4) для гладкой грани (111) при $\Theta_0 = 0,03$, а для ступенчатой при $\Theta_0 = 0,07$ и при дальнейшем росте Θ_0 остается постоянной [227]. Это объясняется подвижностью СО на поверхности и возможностью достижения атома кислорода до десорбции на расстоянии, превышающем в три раза постоянную решетки. На поликристаллической платине [228] при 300 К вероятность взаимодействия

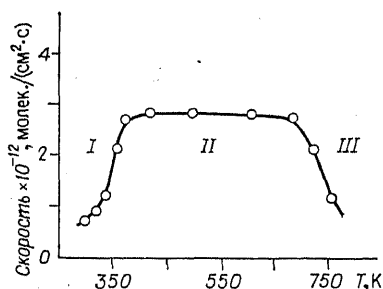


Рис. 29. Изменение скорости окисления СО на поликристаллической платине с температурой.

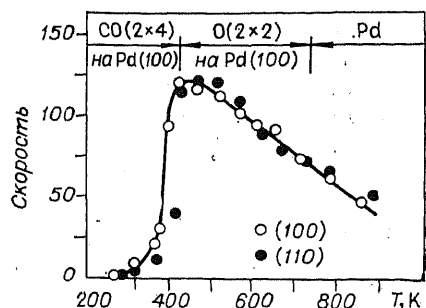


Рис. 30. Влияние температуры на скорость окисления СО на гранях палладия [237].

СО из газовой фазы с адсорбированным кислородом достигает максимального значения ($0,7 \pm 0,05$) при покрытии поверхности $3 \cdot 10^{14}$ атомами О/см². Одновременно с реакцией происходит адсорбция оксида углерода. Авторы [228] полагают, что реакция осуществляется между прочно связанным на поверхности атомарным кислородом и слабо связанным оксидом углерода, мигрирующим по поверхности.

Для выявления относительной роли ударного и адсорбционного маршрутов был использован метод отклика [232]. При резком изменении концентрации оксида углерода наблюдалось быстрое изменение скорости, за которым следовало медленное. Естественно было приписать быстрое изменение механизму ИР (ударному), а медленное — изменению скорости реакции между адсорбированными частицами (механизм ЛХ). Это позволило отдельно измерить скорости образования СО₂ по этим маршрутам и установить их зависимость от условий проведения реакции. Оказалось, что скорость ударного маршрута пропорциональна давлению СО, но сложным образом зависит от величины поверхности, покрытой кислородом, возрастая пропорционально этой поверхности лишь в области очень малых покрытий.

Неожиданной оказалась и ее температурная зависимость, изображенная на рис. 29. В области низких температур (293—470 К) скорость растет с температурой в соответствии со значением энергии активации $E = 30 \pm 4$ кДж/моль, в интервале 470—700 К скорость остается постоянной и при дальнейшем повышении температуры снижается. Авторы предполагают, что попадающие на поверхность платины молекулы СО первоначально остаются слабо связанными и могут перемещаться вдоль поверхности. Вероятность реакции определяется возможностью молекулы СО достигнуть атома кислорода на поверхности и прореагировать с ним до десорбции или прочного связывания. Эта вероятность пропорциональна скорости поверхностной диффузии, и, при справедливости сделанного предположения, наблюдаемая в области низких температур энергия активации является энергией активации диффузии.

В области средних температур вероятность реакции приближается к единице, т. е. каждая падающая на поверхность молекула СО успевает прореагировать. В результате при повышении температуры скорость реакции заметно не меняется.

Раздельное измерение скоростей СО по «ударному» и «адсорбционно-му» маршрутам на поликристаллической платине было предпринято Пация и сотр. [269] с использованием метода молекулярных пучков. Они

нашли, что при протекании реакции по «адсорбционному» маршруту энергии активации составляет 92 кДж/моль, взаимодействие же адсорбированного кислорода с СО из газовой фазы или из слабосвязанного состояния (ударный маршрут) протекает без энергии активации с вероятностью около 0,5.

Палладиевые катализаторы по каталитическому воздействию на реакцию окисления СО близки к платиновым. В ранних исследованиях механизма окисления СО на палладии было сделано заключение о протекании реакции между адсорбированными частицами СО и О (адсорбционный маршрут) и обнаружено сильное тормозящее влияние оксида углерода. Были предложены следующие кинетические уравнения:

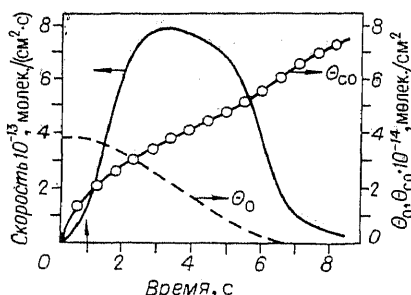
$$r = k \frac{P_{O_2}}{P_{CO}} \quad [233] \quad \text{и} \quad r = k \frac{P_{O_2}}{P_{CO}^2} \quad [234].$$

В последующих исследованиях предпочтение отдается «ударному» механизму. Так, Третьяков и сотр. [235], исследуя реакцию на палладии, очищенном в высоком вакууме, при давлении $1,3 \times 10^{-3} \div 13$ Па и температуре 350—770 К, пришли к выводу, что реакция сводится к взаимодействию СО газовой фазы с атомарно-адсорбированным кислородом. Это взаимодействие протекает без энергии активации с вероятностью 0,2, что свидетельствует о высокой реакционности атомов кислорода, адсорбированных на поверхности палладия. Клоуз и Уайт [238] изучали эту реакцию на палладии, обработанном в кислороде (10^{-4} Па) и прокаленном затем при 900 К. Катализатор содержал в приповерхностном слое кислород и его поверхность была загрязнена серой и, возможно, другими примесями. Были обнаружены три температурные области с различными порядками по давлению диоксида и СО. В области низких температур (I) наблюдается первый порядок по диоксиду и отрицательный, равный 0,5, по оксиду углерода. Увеличение скорости реакции с температурой отвечает энергии активации $47,7 \pm 3,3$ кДж/моль. В этой области предполагается ударный механизм с торможением адсорбированным СО. Тот же механизм обнаружен и в области II (473—673 К), где поверхность свободна от СО и покрыта адсорбированным кислородом. Соответственно этому наблюдается нулевой порядок по кислороду и первый по оксиду углерода. Кажущаяся энергия активации отрицательна и равна $-8,84 \pm \pm 0,08$ кДж/моль. Небольшая отрицательная энергия активации, возможно, связана с уменьшением при росте температуры количества кислорода на поверхности.

В области высоких температур найдены половинные порядки как по кислороду, так и по СО. Кажущаяся энергия активации отрицательна и равна $-54,0 \pm 3,9$ кДж/моль, что связано с резким уменьшением с ростом температуры концентрации адсорбированного кислорода.

Наиболее полно окисление СО на палладии было исследовано Эртлом и сотр. В ранних работах [236, 237], исследуя окисление СО на низкоиндексных гранях монокристалла палладия, они также предполагали ударный механизм. Обнаруженная ими температурная зависимость (рис. 30) показывает, что хемосорбция СО блокирует поверхность и быстрая реакция становится возможной только после освобождения части поверхности для диссоциативной адсорбции кислорода. Наибольшей величины скорость реакции достигает в области полного покрытия поверхности атомами кислорода.

Рис. 31. Изменение во времени скорости образования CO_2 и поверхностных концентраций O и CO на грани Pd (111), покрытой адсорбированным кислородом, под воздействием молекулярного пучка CO (температура поверхности 374°K) [267].



Результаты дальнейших исследований привели Эртла к мнению об отсутствии экспериментальных доказательств существования ударного (ИР) механизма. Одним из основных доводов в пользу этого маршрута считалось быстрое протекание реакции при действии газообразного CO на поверхность катализатора, покрытую кислородом. Более точные эксперименты с использованием молекулярного пучка [267] показали, что реакция начинается не сразу и скорость достигает максимума после некоторого индукционного периода. На рис. 31 приведены результаты измерения скорости реакции и поверхностных концентраций атомов кислорода и молекул CO при действии пучка молекул оксида углерода на покрытую кислородом грань Pd (111) при 374°K [267]. В момент пуска пучка CO скорость образования CO_2 равна нулю и, быстро возрастая, через 3 с достигает максимума. Этот результат ставит под сомнение выводы предшествующих работ о наличии ударного механизма с высоким, близким к единице выходом CO_2 от числа ударяющихся о поверхность молекул CO . Результаты этих работ можно объяснить на основе адсорбционного механизма, учитывая, что отсчет времени проводился с недостаточным разрешением и индукционный период мог оставаться незамеченным. Эртл полагает, что этот вывод можно считать доказанным для палладиевых катализаторов и, весьма вероятным, для платиновых.

Кинетика реакции в случае адсорбционного механизма, предполагая идеальную адсорбцию, может быть описана простым уравнением

$$r = k_0 \theta_{\text{O}} \theta_{\text{CO}} \exp[-E_p/RT] = f(T, P_{\text{O}_2}, P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2}),$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E_p — энергия активации реакции между адсорбированными частицами; θ_{O} и θ_{CO} — текущие поверхностные концентрации атомов кислорода и молекул CO .

Выразить в общей форме зависимость скорости реакции от давлений реагентов в широком интервале изменений составов реакционной смеси и температуры практически невозможно, так как θ_{O} и θ_{CO} , как правило, не являются равновесными и зависят не только от давлений данного реагента, но и от соотношения давлений обоих компонентов реакционной смеси.

В стационарных условиях проведения реакции покрытые поверхности кислородом невелики и определяется отношением давлений реагентов. Начиная с отношения $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2}$ около 0,4, θ_{O} становится заметно ниже равновесного по кислороду, а при $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2} \geq 1$ θ_{O} становится очень малым [226].

Диоксид углерода очень слабо адсорбируется, что позволяет не учитывать его влияния на скорость реакции.

Рассмотрим кинетические зависимости окисления оксида углерода на платиновых металлах для некоторых частных случаев, предполагая

однородность поверхности катализатора. При этом ограничимся областью необратимой адсорбции кислорода, что имеет место при малых давлениях, ниже 700 К. Адсорбцию оксида углерода можно считать необратимой ниже 500 К при давлении $P_{\text{CO}} \leq 10^{-4}$ Па. Учтем далее экспериментальные данные, что при полном покрытии поверхности катализатора оксидом углерода взаимодействие его с кислородом и адсорбция кислорода не происходят. При покрытии же поверхности металла атомами кислорода с образованием структуры $(2 \times 2)\text{O}$ оксид углерода адсорбируется и вступает в реакцию с высокой скоростью. При образовании структуры $(2 \times 2)\text{O}$ коэффициент прилипания кислорода резко, на несколько порядков, снижается, коэффициент же прилипания CO сохраняется равным десятым долям единицы. После адсорбции CO может прореагировать с кислородом, но эта реакция происходит не сразу, а после небольшого индукционного периода. При 374 К он равен 3 с. Природа индукционного периода точно не установлена. Он может быть связан с нахождением молекулой CO выгодной ориентации относительно атомов кислорода в структуре $(2 \times 2)\text{O}$.

В результате образования CO_2 с поверхности удаляются в равном числе атомы кислорода и молекулы CO. Приход атомов кислорода в единицу времени равен $2S_{\text{O}_2}Z_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}$ и молекул CO — $S_{\text{CO}}Z_{\text{CO}}P_{\text{CO}}$. Здесь S_i — коэффициенты прилипания; Z_i — коэффициенты при давлении в формуле для выражения числа ударов о поверхность; P_i — давления. Различием между Z_{O_2} и Z_{CO} можно пренебречь. Согласно Эртлу, для чистой поверхности S_{O_2} равен около 0,4 и S_{CO} — около единицы. Поэтому для свободной поверхности $2S_{\text{O}_2}Z_{\text{O}_2} \approx S_{\text{CO}}Z_{\text{CO}}$ и преимущество в занятии свободного участка поверхности определяется величинами давлений.

1. CO адсорбируется необратимо. $P_{\text{O}_2} < P_{\text{CO}}$.

В этом случае свободную поверхность преимущественно занимает CO, и, так как кислород вступает в реакцию только в адсорбированном состоянии, вся поверхность металла через некоторое время будет покрыта CO и реакция прекратится. Для возможности реакции необходимо повышение температуры до начала десорбции CO.

2. CO адсорбируется необратимо. $P_{\text{O}_2} > P_{\text{CO}}$. Свободную поверхность преимущественно занимает кислород, и, если допустить, что CO вступает в реакцию только в хемосорбированном состоянии, поверхность в стационарном состоянии будет покрыта кислородом. Поскольку кислород не препятствует адсорбции CO, то все падающие и сорбируемые молекулы CO будут вступать в реакцию. Скорость реакции равна

$$r = S_{\text{CO}}Z_{\text{CO}}P_{\text{CO}}$$

и не зависит от давления кислорода. Здесь S_{CO} — коэффициент прилипания CO в отношении поверхности, покрытой кислородом $(2 \times 2)\text{O}$. Энергия активации определяется температурной зависимостью этого коэффициента.

3. CO адсорбируется обратимо. $P_{\text{O}_2} < P_{\text{CO}}$.

Свободная поверхность преимущественно покрывается CO, но вследствие заметной десорбции Θ_{CO} будет меньше 1 и приближенно можно принять $\Theta_{\text{CO}} = \Theta_{\text{CO}}^P$ — покрытие, равновесному по отношению к P_{CO} . При избытке CO покрытие поверхности кислородом Θ_{O} очень мало и не влияет на скорость реакции. Все молекулы диоксида, адсорбирующиеся на свободной части поверхности, вступают в реакцию. Доля свободной по-

верхности определяется соотношением

$$\Theta^0 = (1 - \Theta_{\text{CO}}) = \frac{1}{1 + b_{\text{CO}} P_{\text{CO}}} \approx \frac{1}{b_{\text{CO}} P_{\text{CO}}} = \frac{1}{b_{\text{CO}}^0 \exp\left(\frac{q}{RT}\right) P_{\text{CO}}},$$

где b_{CO} — адсорбционный коэффициент оксида углерода; q — теплота адсорбции CO. Скорость реакции прямо пропорциональна давлению кислорода и обратно пропорциональна давлению CO:

$$r = S_{\text{O}_2} Z_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} \Theta^0 \propto P_{\text{O}_2} / P_{\text{CO}}.$$

Наблюдаемая энергия активации равна сумме энергии активации адсорбции дикислорода, определяемой температурной зависимостью коэффициента прилипания дикислорода (S_{O_2}), и теплоты адсорбции CO.

4. CO адсорбируется обратимо. $P_{\text{O}_2} > P_{\text{CO}}$.

Свободная поверхность преимущественно покрывается кислородом, и если CO реагирует только в хемосорбированном состоянии, то в стационарном состоянии поверхность заполнена кислородом, образующим двухмерную структуру $(2 \times 2)\text{O}$. Как указано выше, при ударе молекулы CO о такую поверхность CO может адсорбироваться и вступать в реакцию. Скорость реакции равна скорости адсорбции CO на такой поверхности

$$r = S_{\text{CO}} Z_{\text{CO}} P_{\text{CO}} \propto P_{\text{CO}},$$

пропорциональна давлению CO и не зависит от давления кислорода. При уменьшении давления кислорода в случае неоднородной поверхности заполнение ее кислородом может стать неполным и порядок по кислороду станет больше нуля (так же, как в предыдущем случае, меньше 1). Энергия активации определяется температурной зависимостью коэффициента прилипания CO при ударе о поверхность, покрытую кислородом.

Основываясь на результатах измерения ДМЭ в нестационарных условиях [268], Энгел и Эртл полагают, что в рассматриваемом случае кислород образует на поверхности «островки» и реакция протекает в результате диффузии молекул CO к границам этих островков [259]. Очевидно, что в стационарном состоянии кислородные островки должны либо заполнить всю поверхность, либо исчезнуть.

До сих пор мы учитывали возможность образования CO_2 только по адсорбционному механизму (ЛХ). Если допустить участие в реакции CO из газовой фазы (механизм ИР), то надо учитывать дополнительную скорость снятия кислорода с поверхности без участия хемосорбированного CO. Это изменяет баланс образования и удаления адсорбированных частиц в пользу оксида углерода, и относительное давление кислорода, определяющее границы между случаями 1—2 и 3—4, должно существенно возрасти.

Дополнительные осложнения связаны с возможной неоднородностью поверхности металла. Структурная чувствительность реакции окисления CO на платине и палладии предполагается незначительной [259], но окончательно не установлена [243]. Авторами [227] обнаружено двойственное влияние ступенчатой структуры грани (111): коэффициент прилипания кислорода возрастает экспоненциально с увеличением числа ступенек, вероятность же реакции CO с адсорбированным кислородом на ступенчатой поверхности меньше. Интересно, что авторы объясняют влияние ступенек не с позиций влияния структуры, а изменением коллективных электронных свойств, аналогично влиянию хемосорбированных частиц [227].

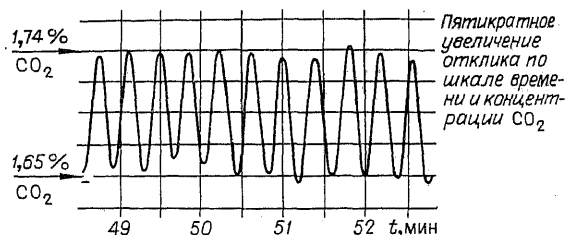
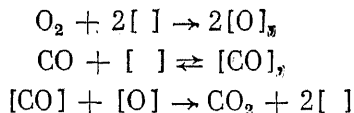


Рис. 32. Колебания скорости образования CO_2 на поверхности катализатора [244].

Необходимо также учитывать, что степень покрытия может влиять на энергию связи кислорода и, следовательно, на его реакционную способность. Все эти обстоятельства заставляют несколько пессимистично оценивать возможность построения кинетических уравнений исходя из простых схем механизма.

Существенным вопросом является корректность использования закономерностей, установленных для чистой поверхности платины при очень низких давлениях, при проведении реакции на реальных катализаторах при давлениях компонентов, близких к атмосферному. Хори и Шмидт [243] нашли, что в этих условиях вплоть до 1200 К поверхность платины покрыта полимолекулярной пленкой комплексов, образованных реагентами, и скорость реакции отличается от найденной для чистой поверхности платины. Авторы [244], изучая кинетику окисления CO при атмосферном давлении на катализаторе, содержащем 0,035% Pt , нанесенной на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, нашли, что при высоком содержании кислорода реакция протекает по ударному механизму и ее скорость пропорциональна P_{CO} , при высоких же давлениях оксида углерода окисление осуществляется по адсорбционному механизму и тормозится оксидом углерода. В этой работе было установлено протекание реакции в колебательном режиме в определенном интервале концентраций оксида углерода (рис. 32). Колебательный режим при окислении оксида углерода наблюдался рядом исследователей [245—248]. Особенности и природа этого явления рассмотрены в разделе IV. Это явление является следствием множественности стационарных состояний каталитической системы. При окислении CO по адсорбционному маршруту



кинетические порядки в отношении поверхностных концентраций промежуточных веществ $[\]$, $[\text{O}]$ и $[\text{CO}]$ для отдельных стадий различны. Здесь $[\]$ — концентрация свободных мест поверхности, $[\text{O}]$, $[\text{CO}]$ — концентрации центров, занятых кислородом и CO . В этом случае, как показано в [249], при определенном соотношении констант скорости в некотором интервале давлений компонентов возможна множественность стационарных состояний, выражающаяся в резком изменении скорости реакции и появлении гистерезиса. Осуществление колебательного режима требует дополнительно возможности накопления промежуточных веществ. Если ввести дополнительную обратимую стадию связывания одного из компонентов в результате адсорбции на неактивной части поверхности или диффузии в приповерхностный слой катализатора, то решение системы кинетических уравнений укажет на возможность колебательного режима при определенном соотношении значений констант скорости и

давлений реактантов. Возникновение колебательных режимов может быть также связано с зависимостью энергии активации отдельных стадий от заполнения и с другими причинами, рассмотренными в разделе по окислению диводорода.

Интересные зависимости были обнаружены при совместном окислении оксида углерода и диводорода. На платиновой проволоке окисление диводорода начинается при 330 К, оксида углерода — при 463 К, смесь же CO и H₂ начинает окисляться при 425 К. Таким образом, водород облегчает окисление оксида углерода. Это можно объяснить тем, что адсорбция CO блокирует поверхность, препятствует адсорбции кислорода и прекращает обе реакции до температуры десорбции CO, начинающейся при 463 К. В присутствии водорода адсорбированный оксид углерода образует соединение $\text{Pt}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, десорбирующееся при низкой температуре (425 К) [240].

Окисление CO на других металлах. Каталитическая активность прирдии исследовалась как для граней (111) и (110) монокристалла [250—252, 270, 271], так и для поликристаллического металла, нанесенного на оксид алюминия [253]. Адсорбция CO приводит к образованию таких же двумерных структур, как и в случае палладия. Коэффициент прилипания равен 0,7 для грани (111) и около 1 — для (110), теплота адсорбции 104—140 кДж/моль. При прогреве в кислороде грань (110) меняет структуру, фасетируется гранями (111). Адсорбция CO при невысоких температурах происходит без диссоциации; частичная диссоциация наблюдается на грани (110) выше 600 К. В приповерхностном слое прирдии растворяется кислород, вероятно, с образованием объемного оксида. Растворенный кислород не взаимодействует с CO и может быть удален только при прогреве выше 1300 К. Он влияет, однако, на каталитические свойства поверхности, существенно ускоряя реакцию адсорбированного кислорода с CO.

При совместной адсорбции наличие преадсорбированного кислорода не оказывает заметного влияния на адсорбцию CO, преадсорбированный оксид углерода значительно снижает скорость адсорбции кислорода и при $\Theta_{\text{CO}} = 0,4$ адсорбция кислорода прекращается.

Высказывалось мнение, что так же, как и на ранее рассмотренных металлах (Pt, Pd), на Ir реакция между кислородом и CO протекает как по адсорбционному маршруту, так и по ударному маршруту при взаимодействии молекул CO газовой фазы с атомами кислорода на поверхности. Адсорбционному маршруту отвечает энергия активации 46 ± 4 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель составляет 10^{-11} см²/(с·молекул). Малая его величина может быть объяснена на основе предположения об островковом характере адсорбции. Для ударного маршрута энергия активации была найдена равной 4 ± 2 кДж/моль [252]. Малая величина энергии активации указывает на высокую реакционную способность атомарного кислорода на поверхности прирдии.

Хемосорбированный кислород в форме организованных структур, поверхностных фаз менее реакционноспособен, чем беспорядочно расположенный на поверхности. Это наглядно проявляется при взаимодействии оксида углерода с хемосорбированным кислородом на гранях монокристалла прирдии. На грани (110) при впуске оксида углерода наблюдается высокая скорость реакции, пропорциональная давлению CO и concentra-

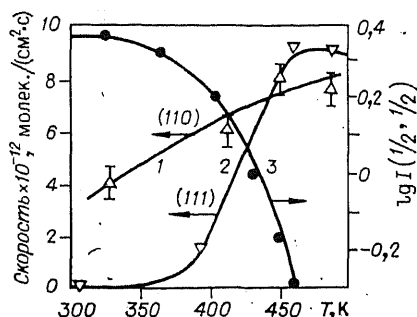


Рис. 33. Начальные скорости образования CO_2 при действии CO на поверхность, покрытую кислородом.

1 — грань (110); 2 — грань (111); 3 — изменение интенсивности пятен $(1/2, 1/2)$ от структуры $(2 \times 1)\text{O}$ на $\text{Ir}(111)$.

При низких температурах реакция идет очень медленно. При 330 К скорость образования диоксида углерода на грани (111) более чем на порядок ниже, чем на грани (110). При повышении температуры скорость взаимодействия возрастает и при 450 К сравнивается со скоростью на грани (110). В этом же интервале температур наблюдается разупорядочение кислорода на грани (111). Об этом можно судить по уменьшению интенсивности дифракционных пятен $(1/2, 1/2)$ структуры $(2 \times 1)\text{O}$ (рис. 33, кривая 3). Резкое возрастание скорости можно объяснить, предположив, что реакция осуществляется через линейный комплекс $\text{O} \dots \text{C} \dots \text{O}$, расположенный параллельно поверхности грани. Для его образования рядом с адсорбированным кислородом должны находиться на одной прямой два свободных места. В упорядоченном слое такая возможность исключается, но по мере разупорядочения двумерной фазы вероятность такой ситуации возрастает. На основе сделанного предположения можно объяснить и высокую скорость реакции на микрофасетированной грани $\text{Ir}(110)$ [271].

При стационарном ведении реакции в открытой системе при температурах ниже 450 К поверхность блокирована адсорбированными молекулами CO и реакция начинается при более высоких температурах после частичной десорбции CO (рис. 34).

Максимальная скорость реакции достигается при значительном снижении адсорбции CO и приближении адсорбции кислорода к максимальной. При этих температурах кислород на поверхности разупорядочен и кинетику можно описать в соответствии с законом действующих поверхностей. Подробное исследование кинетики в этих условиях на $\text{Ir}(110)$ [270] привело для области температур ниже максимума скорости к уравнению

$$r_1 = v_1 P_{\text{O}_2}^2 / P_{\text{CO}} \exp(-E_1/RT),$$

где E_1 лежит между 55 и 65 кДж/моль, и

$$v_1 = 2 \cdot 10^{15 \pm 1} \text{ молекул/}(\text{см}^2 \cdot \text{торр} \cdot \text{с})$$

и для области за максимумом

$$r_2 = v_2 P_{\text{CO}} \exp(-E_2/RT),$$

где наблюдаемая энергия активации E_2 лежит между -25 и -12,5 кДж/моль и $v_2 = 2 \cdot 10^{19 \pm 1}$ молекул/(\text{см}^2 \cdot \text{торр} \cdot \text{с}).

Экспериментально найденный второй порядок по кислороду вместо первого в теоретическом уравнении авторы объясняют предположением, что реакция лимитируется диффузией кислорода, происходящей парами. Это смелое предположение требует экспериментальных подтверждений.

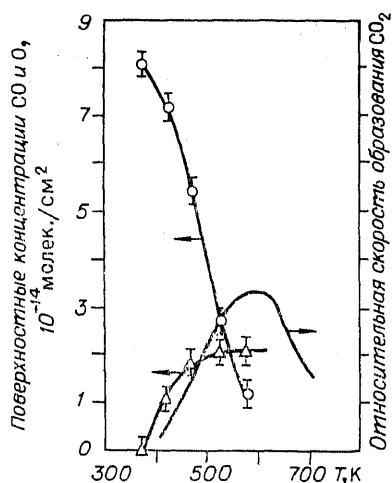


Рис. 34. Скорость образования CO_2 и поверхностные концентрации O и CO при различных температурах в открытой системе ($P_{\text{O}_2} = P_{\text{CO}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ Па) на Ir (111) [251, 259].

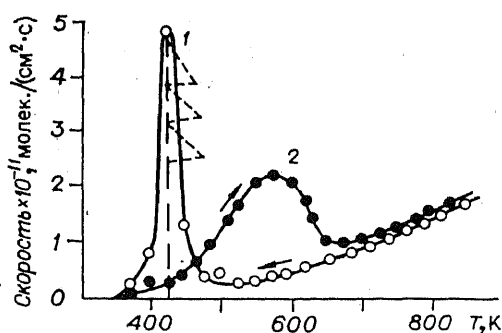


Рис. 35. Скорость окисления CO на Ni (111) при охлаждении (1) и нагреве (2) образца. $P_{\text{CO}} = 4 \cdot 10^{-4}$ Па, $P_{\text{O}_2} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ Па [258].

В рассматриваемом исследовании скорости измерялись как при повышении температуры, так и при снижении. Результаты оказались различными, наблюдался отчетливый и хорошо воспроизводимый гистерезис. Его нельзя объяснить только образованием объемной фазы оксида, так как гистерезис наблюдался и для смесей с большим избытком CO, в которых объемный оксид не образуется. Возможно, гистерезис является проявлением в определенных условиях неоднозначности стационарных состояний системы, что рассмотрено выше для платиновых катализаторов в связи с обнаружением колебательных режимов.

На других металлах платиновой группы окисление CO исследовано менее полно. Высокой активностью обладает родий. Кемпбелл и сотр. [254] изучали взаимодействие газообразного CO с кислородом, адсорбированным на родиевой проволоке при 360—779 K и давлении $5 \cdot 10^{-6}$ Па. Скорость реакции заметна при 360 K, достигает максимума при 440 K и в дальнейшем снижается вследствие ускорения десорбции CO. Авторы нашли, что все экспериментальные данные могут быть описаны, предполагая наличие только адсорбционного маршрута. Энергия активации выше 529 K равна 104 кДж/моль и ниже — 60 кДж/моль. В работе [289] найдено, что взаимодействие кислорода с хемосорбированным на родии CO наблюдается при 475 K. Мадей с сотр. [255] и Рид с сотр. [256] исследовали окисление CO на гранях монокристалла рутения. Его активность ниже, чем ранее рассмотренных металлов. В стационарных условиях при $P_{\text{O}_2} = P_{\text{CO}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ Па образование CO_2 заметно при 500 K и достигает максимума при 730 K на грани Ru (101) и при 950 K — на грани Ru (001). Скорость реакции на первой грани примерно в 5 раз выше, чем на второй. Энергия активации взаимодействия равна 39 кДж/моль. Зависимость скорости от давлений реагентов отвечает уравнениям:

$$r = kP_{\text{O}_2}^{0,62}P_{\text{CO}}^{0,29} \text{ при } P_{\text{CO}} < P_{\text{O}_2},$$

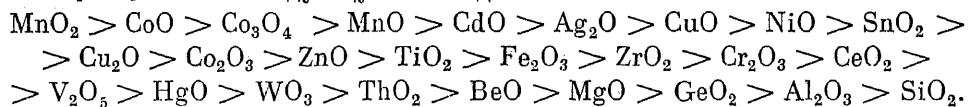
$$r = kP_{\text{O}_2}^{0,62}P_{\text{CO}}^{0,55} \text{ при } P_{\text{CO}} > P_{\text{O}_2}.$$

Металлы группы железа неустойчивы в условиях реакции окисления оксида углерода вследствие возможности диссоциативной адсорбции СО с отложением на поверхности углерода или окисления приповерхностных слоев металла до объемных оксидов. Так на грани Ni (111) при воздействии кислорода наблюдаются структурные переходы от $(2 \times 2)O$ к двумерному оксиду $Ni(100)c(2 \times 2)O/Ni(111)$ и далее к объемному NiO [257].

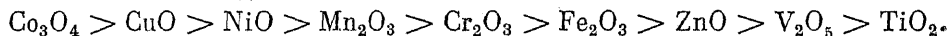
На чистой поверхности металла окисление СО протекает с измеримой скоростью при 500 К и $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ Па и $P_{CO} = 4 \cdot 10^{-4}$ Па. При повышении температуры скорость реакции возрастает, а при возвращении к низким температурам появляется острый максимум — около 435 К (рис. 35). Максимум активности не отвечает стационарному состоянию катализатора, так как при выдержке при этой температуре каталитическая активность постепенно снижается. Появление максимума скорости совпадает с образованием двумерной структуры $Ni(100)c(2 \times 2)O/Ni(111)$ и резкий подъем каталитической активности, по-видимому, вызывается перестройкой поверхностной структуры. Дальнейшее окисление приводит к образованию объемной фазы оксида и сопровождается резким снижением каталитической активности [258].

ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

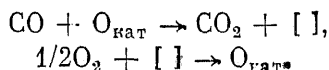
Простые оксиды. Оксиды переходных металлов обладают высокой каталитической активностью в отношении окисления СО и нашли практическое применение в противогАЗах и каталитических аппаратах обезвреживания выхлопных газов. Тем не менее по УКА они уступают металлам платиновой группы. Из анализа большого числа литературных данных Крылов [272] нашел следующую последовательность изменения УКА:



При измерении скорости реакции в смесях со стехиометрическим соотношением компонентов в стационарных условиях при 500 К обнаружена близкая последовательность [273]:

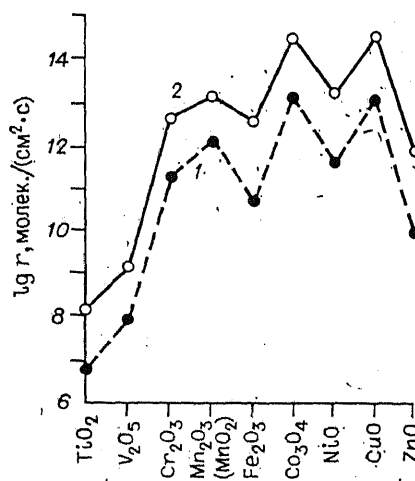


Эта последовательность очень близка к найденной для УКА тех же оксидов в отношении реакции окисления водорода, приведенных в предыдущем разделе. На рис. 36 представлено сопоставление значений УКА для реакций окисления СО (кривая 2) и окисления водорода (кривая 1), выраженных числом молекул продуктов окисления ($см^{-2} \cdot с^{-1}$), при общем атмосферном давлении [273]. Оксид углерода окисляется со скоростью, превышающей в 10—100 раз скорость окисления водорода. Особенно интересно почти полное совпадение изменения относительной активности оксидов в отношении этих двух реакций. На основании этого можно заключить об идентичности механизмов окисления СО и водорода. При повышенных температурах окисление СО осуществляется по стадийному механизму:



Здесь $[]$ — кислородная вакансия на поверхности оксида, $O_{кат}$, вероятнее всего, представляет O^{2-} , хотя не исключены и другие формы (см. вы-

Рис. 36. Сопоставление УКА оксидов переходных металлов 4-го периода в реакциях окисления диводорода (1) и оксида углерода (2) ($T = 500$ К, давление окисляемых веществ 270 Па в смеси с воздухом, общее давление 1 атм; УКА выражены в молекулах продуктов на см^2 в с) [273].



ше). Реокисление поверхности катализатора протекает сравнительно быстро и лимитирующей является первая стадия отрыва кислорода от катализатора. В соответствии с этим каталитическая активность оксидов тем выше, чем меньше энергия связи кислорода на его поверхности. Подробнее эти зависимости описаны в предыдущем разделе при рассмотрении механизма окисления диводорода.

Протекание окисления СО по стадийному механизму проверено прямым сопоставлением скоростей этапов восстановления и реокисления оксидных катализаторов со скоростью каталитической реакции при стационарном состоянии катализатора. При повышенных температурах скорости этих этапов совпадают с независимо измеренной скоростью каталитической реакции. Положение существенно меняется в области более низких температур. Для оксидов 4-го периода это показано на рис. 37: при снижении температуры скорость каталитической реакции уменьшается мед-

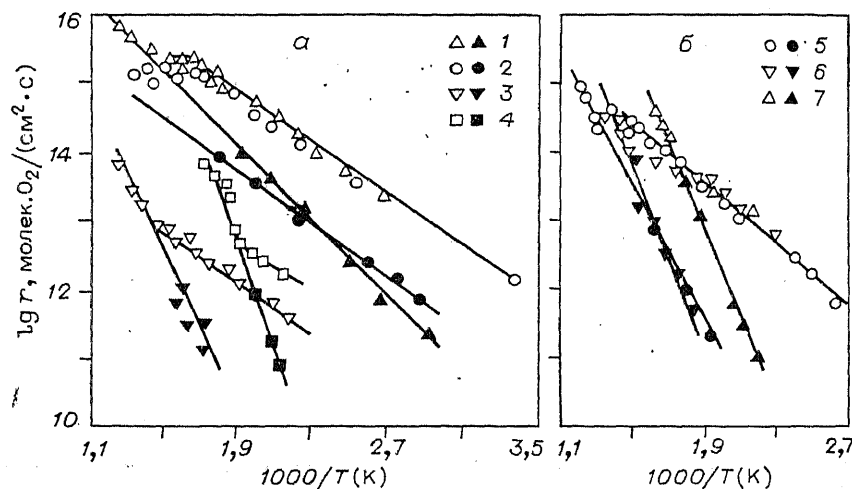
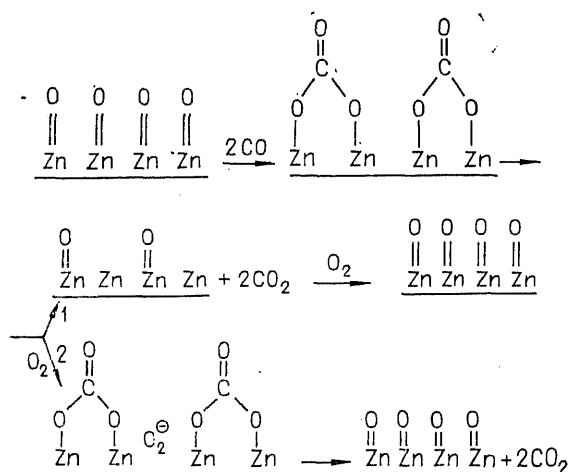


Рис. 37. Температурная зависимость скоростей каталитического окисления СО и этапов окисления и восстановления оксидов (молек. СО/см²·с). а: 1 — Co_3O_4 ; 2 — CuO ; 3 — ZnO ; 4 — Fe_2O_3 ; б: 5 — Mn_2O_3 ; 6 — Cr_2O_3 ; 7 — NiO . Светлые точки — скорость катализа; темные точки — скорость этапов окисления и восстановления оксидов.

ленное, чем скорости этапов восстановления и реокисления [273]. Аналогичный результат получен и в ряде других исследований [274—277]. Подробное исследование на оксиде меди [277] показало, что выше 525 K реакция протекает по стадийному механизму, а при низких температурах наступают отклонения. В этой работе обнаружена зависимость скорости реокисления от времени выдержки после восстановления — с увеличением времени выдержки скорость реокисления снижается. Авторы объясняют это диффузией кислородных вакансий в объем кристалла за время выдержки.

Совокупность литературных данных позволяет с большой вероятностью утверждать, что на оксидах переходных металлов при повышенных температурах каталитическое окисление совершается по стадийному механизму. При низких температурах на него накладывается протекание по другому маршруту, отвечающему ассоциативному механизму.

При окислении СО на оксидах, в отличие от металлов, образуются поверхностные карбонатные структуры, скорости образования и разложения которых можно определить по изменению интенсивности характерных полос поглощения в ИК-спектре. Процесс разложения требует значительной энергии активации, поскольку включает разрыв связи кислород — оксид. При повышенных температурах разложение поверхностных карбонатов с образованием CO_2 протекает достаточно быстро и окисление СО осуществляется по стадийному механизму. При понижении температуры скорость разложения резко падает и существенный вклад вносит другой маршрут, а именно, сопряженная деструкция поверхностного карбоната и реокисление оксида [300]. Так было обнаружено, что при низких температурах образование CO_2 существенно ускоряется диоксидом реакционной смеси вследствие вклада ассоциативного механизма. Окисление СО на оксиде цинка по стадийному и ассоциативному механизмам можно представить следующим образом:



В случае V_2O_5 скорость каталитической реакции совпадает со скоростями этапов восстановления и реокисления только при 860 K, при низких же температурах значительную роль играют маршруты ассоциативного типа. Для катализатора, представляющего собой V_2O_5 , нанесенный в количестве 1% на силикагель, при 733 K скорость каталитической ре-

акции на три порядка превышала скорость реокисления частично восстановленного образца [278]. Авторы предполагают следующую схему элементарных реакций с участием анион-радикалов кислорода O_2^- и O^- , обнаруживаемых методом ЭПР и обладающих высокой реакционной способностью по отношению к СО:

1. $CO + [O_2^-] \rightarrow CO_2 + 2e,$
2. $2e + 2[V^{5+}] \rightarrow 2[V^{4+}],$
3. $[V^{4+}] + O_2 \rightarrow [V^{5+}O_2^-],$
4. $[V^{5+}O_2^-] + [V^{4+}] \rightarrow 2[V^{5+}O^-],$
5. $[V^{5+}O^-] + [V^{4+}] \rightarrow 2[V^{5+}] + [O_2^-],$
6. $[V^{5+}O^-] + CO \rightarrow CO_2 + [V^{5+}O^-],$
7. $[V^{5+}O^-] + CO \rightarrow CO_2 + [V^{4+}].$

Как показал Голодец [279], эта схема включает два реакционных маршрута. Стадии 1—5 сводятся к детализированной схеме стадийного окислительно-восстановительного механизма, а стадии 3, 6 и 7 образуют цикл ассоциативного типа. Для доказательства схемы необходимо измерение скоростей отдельных стадий, что представляет значительные трудности. Слитный (ассоциативный) механизм был ранее предложен для окисления СО на диоксиде марганца [280]. Было высказано мнение, что после хемосорбции оксида углерода на поверхности диоксида марганца образование CO_2 происходит за счет дикислорода, хемосорбируемого из газовой фазы, а не путем связывания кислорода катализатора. В противном случае, при недостаточно быстром подводе кислорода из газовой фазы катализатор восстанавливается необратимо и каталитическая активность теряется. В противоположность этому, в ряде работ [281] предпочтение отдавалось механизму раздельного взаимодействия. На основании изложенного выше можно предположить, что возникшая дискуссия в значительной степени была вызвана различием условий проведения реакции. Результаты, полученные в работе [282], позволяют заключить, что при температуре ниже 270 К окисление СО на диоксиде марганца протекает по ассоциативному механизму. Авторы предполагают наличие на поверхности катализатора активной формы кислорода, возможно, O_2^- или O^- , с которой СО реагирует из газовой фазы без адсорбции. Лимитирующей стадией является десорбция образующегося CO_2 .

Смешанные окисные катализаторы. При изысканиях активных катализаторов для обезвреживания газов, содержащих СО, и управления процессами горения было исследовано большое число смешанных окисных катализаторов. Наиболее активные из них представляют собой смеси оксидов, обладающих высокой активностью в чистом состоянии. Широкое применение нашли так называемые «гопкалиты», получаемые смешением диоксида марганца с оксидом меди (60% MnO_2 и 40% CuO) или большего числа оксидов (50% MnO_2 , 30% CuO , 15% Co_2O_3 и 5% Ag_2O). Исследовалось много других смесей и соединений типа шпинелей и перовскитов. Некоторые хромиты и ферриты обладают значительной активностью, но при более высоких температурах, чем диоксид марганца. Практическое применение получили оксид меди, нанесенный на оксид алюминия, катализаторы на основе хромита меди, а также некоторые манганиты и ферриты.

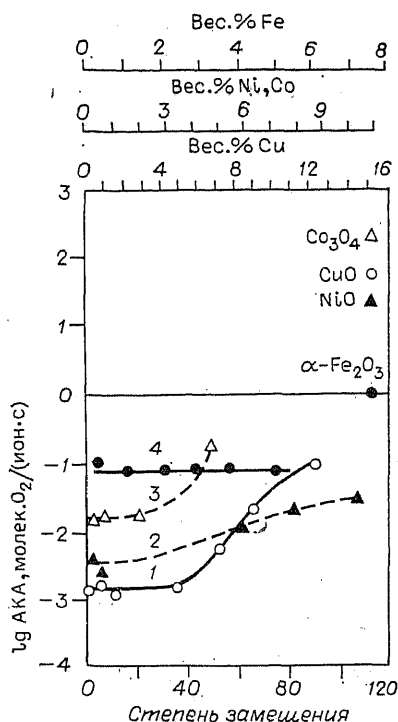


Рис. 38. Атомная каталитическая активность катионов переходных металлов в цеолитах и оксидах (молек. O_2 /(ион·с)).

Цеолиты: 1 — Cu; 2 — Ni; 3 — Co; 4 — Fe.

При введении катионов переходных металлов в состав цеолитов в случае образования изолированных катионов (малые степени замещения) АКА меди, никеля и кобальта на четыре порядка ниже АКА этих катионов в оксидах (рис. 38) [290]. Приготовленные таким способом цеолиты можно рассматривать как соли сильной кислоты, в которой катионы связаны только с кислородом каркаса цеолита [290]. Электронные пары кислорода оттянуты к аниону, что затрудняет переход электронов к катиону при отрыве кислорода.

Положение меняется, если введение катионов в состав цеолита производить путем ионного обмена с частично гидролизированным раствором, в котором образовались ассоциаты катионов. В этом случае в полостях

цеолита располагаются группы катионов, соединенные между собой после дегидратации кислородными мостиками. Связь металл — кислород при этом значительно более ковалентна, что приводит к резкому повышению АКА. В солях железа гидролиз всегда имеет место, изолированные ионы не образуются и АКА катионов в цеолите меньше отличается от АКА оксида [291].

Введение добавок позволяет повысить активность оксидов, сравнительно мало активных в чистом виде. Так, активность пентаоксида ванадия значительно повышается при введении добавок MoO_3 или K_2SO_4 [283, 284]. В обоих случаях повышение активности связано с уменьшением энергии связи кислорода.

В ряде исследований оксиды переходных металлов модифицировались добавками, изменяющими их полупроводниковые свойства, с целью проверки выводов так называемой «электронной теории» катализа [285]. Объектами исследования служили чаще всего оксид никеля (*p*-полупроводник) и оксид цинка (*n*-полупроводник), модифицируемые добавками катионов Li, Ag, Ga, Cr и другими [286, 287]. Были получены интересные результаты по смещению уровня Ферми, изменению электропроводности и каталитических свойств — УКА и энергии активации окисления CO . Однако вследствие того, что при введении добавок изменялись не только полупроводниковые характеристики, но и химические свойства катализаторов, не удалось получить однозначных результатов о справедливости предсказаний «электронной теории» [288]. Наиболее общим свойством, позволяющим предвидеть каталитическое действие, и в этом случае является энергия связи кислорода на поверхности катализатора.

6. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каталитическое взаимодействие диксигорода с органическими соединениями протекает, как правило, по многим маршрутам, приводящим к образованию различных соединений. При промышленном осуществлении этих реакций целевыми веществами являются продукты неполного окисления — альдегиды, кетоны, кислоты или не содержащие кислород продукты окислительного дегидрирования, а в качестве катализаторов используются в большинстве случаев многокомпонентные оксидные катализаторы. Исключением является получение оксида этилена окислением этилена, осуществляемое на металлическом серебре.

Механизм реакций парциального окисления весьма сложен и разнообразен, но во всех случаях, по крайней мере на оксидных катализаторах, проявляется общая закономерность. На поверхности катализаторов парциального окисления не должно быть слабосвязанного кислорода. В противном случае реакция приводит только к продуктам полного окисления — воде и диоксиду углерода. Продукты парциального окисления образуются и сохраняются, если на поверхности катализатора присутствует только прочно связанный кислород с энергией связи не ниже 250 кДж/моль. Однако, как было показано выше при рассмотрении окисления простых молекул, реакционная способность кислорода быстро снижается с увеличением энергии его связи с катализатором. В противоположность реакциям с участием слабосвязанного кислорода, для которых взаимодействие с катализатором окисляемого вещества не имеет существенного значения, в реакциях парциального окисления активация окисляемого соединения оказывает решающее влияние на скорость превращения. В соответствии с этим проблема подбора катализаторов парциального окисления значительно сложнее нахождения активных катализаторов полного окисления.

В данной главе мы ограничимся рассмотрением реакций полного окисления органических соединений до воды и диоксида углерода. В этом случае, так же как и для реакций окисления водорода и оксида углерода, основным требованием, предъявляемым к катализатору, является наличие на поверхности слабосвязанного кислорода. Это утверждение, вероятно, справедливо и для металлов, но требует экспериментального обоснования.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Реакции полного окисления органических соединений на металлических катализаторах исследовались главным образом в связи с обезвреживанием выхлопных газов промышленных предприятий и автотранспорта. С этой целью разрабатывались катализаторы, содержащие платину и палладий. Каталитические свойства других металлов, вследствие их высокой стоимости или неустойчивости в условиях осуществления этих процессов, изучены в меньшей степени.

Окисление парафинов. Окисление парафинов изучено главным образом на металлах группы платины. Высокая каталитическая активность

Таблица 18

Энергии активации окисления метана на металлах, нанесенных на оксид алюминия

Металл	Энергия активации, кДж/моль	Литературный источник	Металл	Энергия активации, кДж/моль	Литературный источник
Pt	100	[296]	Rh	113	[298]
Pd	92	[296]	Au	134	[298]
Ir	71	[298]			

платины в реакции взаимодействия метана с дикислородом была установлена в классической работе Дэви [295]. Значительную активность проявляют и другие металлы группы платины — Pd, Rh, Ir, Ru. Данные по сравнительной активности разноречивы [296—298]. В табл. 18 приведены значения энергии активации окисления метана на ряде металлов, нанесенных на Al_2O_3 , рекомендуемые Голодцом [299] как наиболее достоверные.

Скорость окисления метана прямо пропорциональна давлению метана и не зависит от давления кислорода. По-видимому, при избытке кислорода в реакционной смеси степень заполнения поверхности кислородом близка к единице и скорость реакции определяется стадией взаимодействия метана с хемосорбированным кислородом. Протекает ли это взаимодействие по ударному механизму или через предварительную хемосорбцию метана — надежно не выяснено.

Скорость окисления гомологов метана возрастает с увеличением молекулярного веса, но относительные каталитические активности металлов платиновой группы сохраняются.

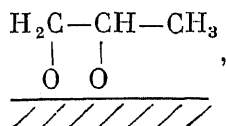
Окисление олефинов. Окисление олефинов протекает с большей скоростью по сравнению с парафинами на тех же металлах. Относительная активность металлов по Кембеллу [301] уменьшается в следующей последовательности:



Для переходных металлов в той же последовательности возрастают теплоты адсорбции кислорода. Каталитическая активность металлов, нанесенных на силикагель, уменьшается в ряду $Pt > Pd > Cu > Ag$ [302]. В избытке кислорода на палладии наблюдается первый порядок по этилену и нулевой по кислороду [303]. На серебре полное окисление этилена происходит лишь частично, основным продуктом окисления является оксид этилена.

Каталитическая активность платиновых металлов при окислении пропилена изменяется в той же последовательности, что и для этилена [301]. При окислении на серебре оксид пропилена образуется в очень малом количестве; основными продуктами окисления являются диоксид углерода и вода.

Можно предположить, что при взаимодействии олефинов с кислородом, адсорбированным на поверхности металла, в молекуле олефина разрывается π -связь между углеродами с образованием поверхностного комплекса типа



который подвергается быстрому дальнейшему окислению с отщеплением водорода и образованием карбоксилатных комплексов, превращающихся в продукты глубокого окисления. При окислении пропилена в небольших количествах образуется ацетон, вероятно, по параллельному маршруту.

Окисление диенов протекает несколько медленнее окисления соответствующих олефинов.

ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Полное окисление органических соединений на оксидных катализаторах требует, как уже упоминалось, наличия на их поверхности слабосвязанного кислорода. В соответствии с этим в ряду оксидов при окислении углеводородов надо ожидать ту же последовательность изменения УКА, как и при окислении диводорода и оксида углерода. Возможны, однако, отклонения, особенно для оксидов с высокой энергией связи кислорода, связанные с проявлением специфического взаимодействия окисляемого вещества с катализатором. При парциальном окислении это взаимодействие оказывает решающее влияние на скорость реакции.

Окисление парафинов. Окисление парафинов на оксидных катализаторах протекает медленнее, чем углеводородов других классов, а среди парафинов наименее реакционноспособным является метан. На рис. 39 приведены УКА оксидов металлов 4-го периода в отношении окисления метана [304]. Для сравнения на том же рисунке представлены данные по окислению других соединений. Метан окисляется со скоростью на один-два порядка меньшей, чем диводород. Для оксидов с малой энергией связи кислорода последовательности изменения активности близки, но для оксидов с высокой энергией связи кислорода наблюдаются резкие отличия. Так, на пентаоксиде ванадия не обнаруживается окисление метана даже при 800 К. Существенно ниже относительная скорость окисления метана и на оксиде меди. Отсюда можно заключить, что при окислении метана УКА определяется не только энергией связи кислорода на поверхности катализатора, но и природой взаимодействия метана с катализатором. Существенное различие проявляется и в положении температурной границы стадийного механизма, преобладающего при окислении метана только при температурах выше 650 К. При низших температурах скорость каталитической реакции окисления парафинов существенно выше скорости восстановления поверхности катализатора окисляемым веществом, что указывает на преобладание слитного механизма. Методом инфракрасной спектроскопии было установлено наличие на поверхности соединений карбоксилатной структуры, вероятнее всего формиатов [305]. С повышением температуры при приближении к области стадийного механизма концентрация этих соединений резко снижается.

Это позволяет предположить, что на оксидных катализаторах полного окисления, содержащих на поверхности слабосвязанный кислород, первой стадией окисления метана является образование карбоксилатных комплексов за счет кислорода поверхности катализатора [300]. При стадийном механизме (выше 650 К) за этим следует стадия разрушения этих комплексов с образованием диоксида углерода и воды. Заключительной стадией должно быть реокисление катализатора дикислородом газовой фазы, что, как показано выше при рассмотрении окисления H_2 и CO , происходит сравнительно быстро.

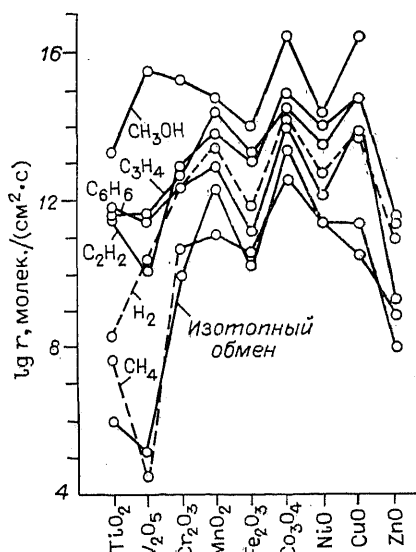
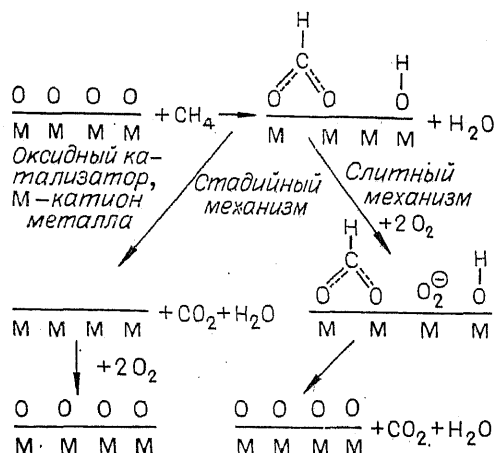


Рис. 39. УКА оксидов элементов 4-го периода в реакциях с участием молекулярного кислорода (избыток кислорода, 573 К).

Стадия разрушения карбоксилатных комплексов требует значительной энергии активации, так как включает разрыв связей кислорода с катализатором. Вследствие этого скорость ее при снижении температуры быстро уменьшается и активная поверхность катализатора полностью покрывается карбоксилатными комплексами. В этих условиях разрушение карбоксилатных комплексов существенно ускоряется в присутствии дикислорода. Можно было бы думать, что это ускорение связано с их до-

окислением дикислородом. Однако исследование с применением O_2^{18} показало [306], что CO_2 , образующийся при разрушении карбоксилатных соединений, не содержит O^{18} . Отсюда следует, что причину ускорения надо искать в сопряжении процессов разрыва связей кислород — катализатор при десорбции промежуточных карбоксилатных соединений и реокисления поверхности катализатора дикислородом, снижающим энергию активации разрушения этих соединений. Благодаря этому в области пониженных температур (для метана ниже 650 К) слитный механизм оказывается предпочтительным.

В соответствии со сказанным окисление метана на оксидных катализаторах схематично можно представить следующей совокупностью реакций:



При этих превращениях имеет место переход электронов на первых стадиях от кислорода на поверхности оксида к катионам металла и на последних стадиях в обратном направлении, от катионов к атомам дикис-

Таблица 19

Окисление *n*-парафинов на оксиде меди при 473 К (область слитного механизма)

Углеводороды	$r \cdot 10^{-10}$, молекул C_nH_{2n+2} ($cm^2 \cdot c$)	$r \cdot 10^{-10}$, молекул CO_2 ($cm^2 \cdot c$)
CH_4	3,85	3,85
C_2H_6	1,85	3,7
C_3H_8	1,1	3,3
C_4H_{10}	0,83	3,3
C_5H_{12}	0,65	3,25
C_6H_{14}	0,6	3,6

Таблица 20

Окисление *n*-парафинов на оксиде меди [300] при 573 К, $P_{O_2} = 40$ Па, $P_{C_nH_{2n+2}} = 2,7$ Па (область стадийного механизма)

Углеводороды	$r \cdot 10^{-10}$, молекул C_nH_{2n+2} ($cm^2 \cdot c$)	$r \cdot 10^{-10}$, молекул CO_2 ($cm^2 \cdot c$)
CH_4	6	6
C_2H_6	25	50
C_3H_8	82	246
C_4H_{10}	110	440
C_5H_{12}	160	800
C_6H_{14}	200	1200
C_7H_{16}	210	1470
C_8H_{18}	270	2160

лорода, реокисляющим катализатор. При слитном механизме на последнем этапе дикислород адсорбируется на поверхности катализатора, вероятно, в виде O_2^- . В области стадийного механизма лимитирующим этапом является первичное взаимодействие углеводорода с катализатором, и скорость реакции пропорциональна давлению парафина, не зависит от давления кислорода. В области слитного механизма скорость реакции лимитируется разрушением карбоксилитных промежуточных соединений, покрывающих поверхность под действием дикислорода и наблюдается первый порядок по кислороду и нулевой по парафину.

Относительная скорость окисления различных углеводородов на одинаковых катализаторах измерялась в ряде исследований [296, 307—309, 312]. Поповский [310] обнаружил, что реакционная способность углеводорода тем больше, чем меньше средняя энергия одной связи. Голодец [311] связывает скорость окисления углеводородов с энергией разрыва наименее прочной связи между атомами углерода. Соколовский [300] показал, что относительная скорость окисления углеводородов зависит от механизма реакции. Так, в случае парафинов в области слитного механизма скорость реакции, выражаемая числом молекул CO_2 , образующихся в единицу времени, приблизительно постоянна (табл. 19). В области же стадийного механизма скорость окисления быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода (табл. 20).

Постоянство скорости окисления парафинов в области слитного механизма связано с тем, что при взаимодействии с катализатором происходит фрагментация промежуточных карбоксилатных соединений, приводящая к покрытию поверхности одинаковыми комплексами, близкими к формиатным. Скорость выделения CO_2 равна скорости разложения этих комплексов в присутствии дикислорода, одинаковой для всех парафинов. Повышенная скорость окисления для парафинов C_7 — C_8 , по-видимому, связана с легкостью их окислительного дегидрирования; образующиеся олефины, как показано ниже, окисляются много быстрее парафинов.

При повышенных температурах в области осуществления стадийного механизма разрушение карбоксилатных соединений протекает относительно быстро и определяющим скорость окисления является этап свя-

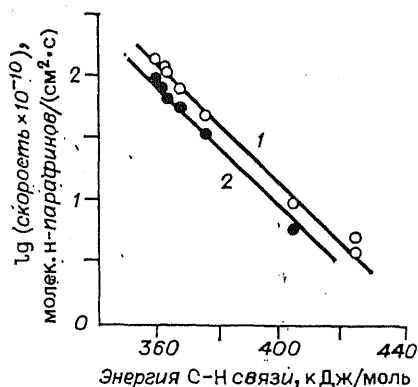


Рис. 40. Зависимость скоростей катализа и восстановления от энергии С—Н связи в реакции полного окисления *n*-парафинов на оксиде меди при 673 К.

1 — катализ; 2 — восстановление.

звания углеводорода на поверхности оксидного катализатора. В случае парафинов этот этап протекает тем быстрее, чем легче отщепляется один из атомов водорода, как показано на рис. 40. Это подтверждается высоким кинетическим изотопным эффектом при замене водорода дейтерием, а также значительным увеличением скорости реакции при замене водорода атомом хлора или брома, энергия связи которых с углеродом значительно меньше, чем водорода [300]. При увеличении числа углеродных атомов в молекуле парафина уменьшается энергия С—Н связи, что приводит к возрастанию скорости реакции окисления. При окислении *n*-парафинов в области стадийного механизма при переходе от метана к октану скорость образования диоксида углерода возрастает в 360 раз.

Окисление непредельных соединений. Окисление непредельных соединений, так же как и парафинов, при низких температурах протекает по слитному механизму, а при повышенных — по стадийному. Скорость их окисления, во всяком случае при небольшом числе атомов углерода, выше, чем парафинов, и изменяется в следующей последовательности:

алкины > алкены > ароматические > парафины.

Так, в ряду углеводородов C_6 относительные скорости окисления возрастают следующим образом:

n -гексан < бензол < 1-гексен < 1-гексин.
1 1,8 3,9 5

Циклизация не оказывает заметного влияния на реакционную способность.

Окисление непредельных соединений протекает через образование промежуточных поверхностных карбонатно-формиатных соединений на поверхности катализатора, включающее фрагментизацию исходных углеводородов. При низких температурах скорость окисления определяется разложением этих промежуточных соединений, ускоряемым дикислородом. В области слитного механизма повышенная скорость окисления непредельных углеводородов связана с большей легкостью разрушения соответствующих карбоксилатных соединений. Кроме того, в случае непредельных углеводородов эти промежуточные соединения образуются на большей части поверхности.

При повышении температуры переход к стадийному механизму осуществляется при более низкой температуре, чем при окислении парафинов. Так, если для алканов он лежит при 625—675 К, то для алкенов наблюдается ниже 573 К и для алкинов — ниже 475 К. В области стадий-

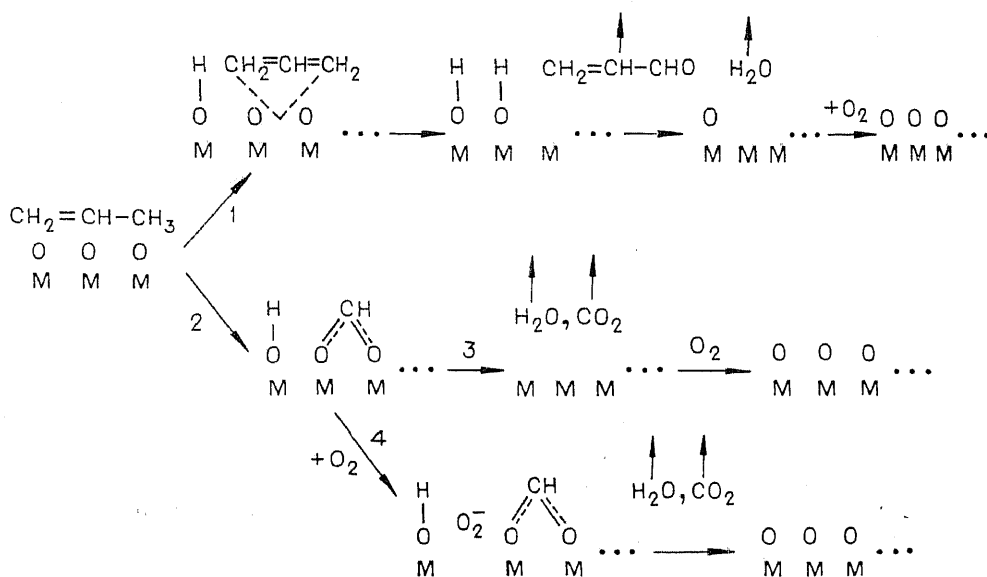
ного механизма разрушение карбоксилатных комплексов осуществляется относительно быстро без участия дикислорода и скорость окисления определяется стадией взаимодействия окисляемого вещества с катализатором с образованием карбоксилатных комплексов за счет кислорода поверхности катализатора. Скорость образования этих комплексов не зависит от энергии связи $C-H$, так как кинетический изотопный эффект при переходе к дейтерированным соединениям не наблюдается. Вероятнее всего, взаимодействие с катализатором включает разрыв π -составляющей двойной или тройной связи с последующим быстрым окислением и фрагментацией. Легкость разрыва π -связи возрастает при переходе от ароматических углеводородов к алкенам и далее к алкинам. От числа атомов углерода легкость этого взаимодействия не зависит. Вследствие этого скорость окисления непредельных углеводородов, в отличие от парафинов, приблизительно одинакова для легких и тяжелых углеводородов как в области слитного механизма, так и в области стадийного [300].

Прочность связи кислорода с катализатором. Прочность связи кислорода на поверхности катализатора является решающим фактором и при полном окислении углеводородов. Определенная доля энергии связи кислорода на поверхности катализатора входит в величину энергии активации как первой стадии взаимодействия углеводородов с катализатором с образованием промежуточных карбоксилатных соединений, так и стадии разрушения этих соединений с участием дикислорода (слитный механизм) и без его участия (стадийный механизм). Это обстоятельство лежит в основе широкой аналогии действия оксидных катализаторов в отношении различных реакций окисления. На рис. 39 представлены значения УКА оксидов элементов 4-го периода в отношении полного окисления H_2 , CO , CH_3OH , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , а также изотопного обмена кислорода. Для оксидов средней части периода с малой энергией связи кислорода на поверхности проявляется одинаковая для всех реакций последовательность изменения активности в форме пилообразной линии с максимумами у кобальта, марганца и меди. Отсюда можно заключить, что для этих оксидов каталитическое действие в основном обусловлено состоянием кислорода на поверхности катализатора, воздействие же катализатора на окисляемое вещество имеет второстепенное значение.

Для элементов начала периода (титан, ванадий) энергия связи кислорода на поверхности оксидов значительно выше и соответственно мала его реакционная способность. Взаимодействие углеводородов с этим кислородом возможно только при определенном специфическом воздействии катализатора на окисляемое вещество. Это воздействие на разных оксидах проявляется различно. Так, например, на пентаоксиде ванадия, несмотря на высокую энергию связи кислорода, метиловый спирт окисляется с большой скоростью, окисление же метана протекает неизмеримо медленно. Также и на диоксиде титана метиловый спирт окисляется почти на пять порядков быстрее метана, в то время как на Co_3O_4 различие не превышает двух порядков.

Специфическое взаимодействие окисляемого вещества с катализатором имеет решающее значение для реакций парциального окисления. В этом случае наблюдается как сильное взаимодействие окисляемого вещества с участием слабосвязанного кислорода, так и слабое взаимодействие с участием прочносвязанного кислорода поверхности катализатора. В первом случае при десорбции выделяются только продукты полного окисления $CO_2(CO)$ и H_2O , в то время как во втором случае — исходный

углеводород и продукты парциального окисления. Так, например, при окислении пропилена взаимодействие с катализатором, содержащим на поверхности прочносвязанный, нуклеофильный кислород, приводит к образованию на поверхности аллильных комплексов, превращающихся далее в акролеин. В соответствии с этим в общей форме реакция окисления пропилена на оксидных катализаторах может быть представлена следующей схемой:



Путь 1. Парциальное окисление осуществляется стадийно при прочной связи кислорода с промежуточным образованием аллильного соединения и реокислением поверхности катализатора дикислородом после десорбции акролеина и воды.

Путь 2. Полное окисление реализуется при слабой связи кислорода с промежуточным образованием гидроксильных и карбоксилатных промежуточных соединений. Возможны два направления дальнейшего протекания реакции.

Путь 3. Десорбция продуктов и реокисление катализатора дикислородом протекают раздельно, требуют относительно высокой энергии активации и осуществляются при повышенных температурах.

Путь 4. Сопряжение процессов десорбции продуктов и реокисления катализатора, характеризующееся меньшей энергией активации, но повышенной энтропией переходного состояния, т. е. меньшей величиной предэкспоненциального множителя, оказывается предпочтительным при относительно невысоких температурах.

Физическое различие состояний кислорода, названных выше слабо-связанным и прочносвязанным, нельзя пока охарактеризовать достаточно строго. Нам кажется наиболее вероятным, что в обоих случаях это ионы O^{2-} , отличающиеся различной степенью смещения электронной пары в объем катализатора и сродством к электрону ближайших катионов. Как упоминалось выше, высказывалось и другое мнение, что слабосвязан-

ная форма кислорода на поверхности оксидов переходных металлов это однозарядный ион кислорода O^- .

Наиболее активные в отношении окисления углеводородов металлы (Pt, Pd) по УКА несколько превосходят наиболее активные оксиды (Co_3O_4 , MnO_2). При окислении ацетилена [308] и метана [310] разница невелика, но при окислении олефинов [313] она достигает двух порядков.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИКСЛОРОДА С ДИОКСИДОМ СЕРЫ

Реакция $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$, широко используемая в производстве серной кислоты, экзотермична и обратима ($\Delta H_{298} = -96,6$ кДж/моль, $\Delta G_{298} = -142,2$ кДж/моль).

ОКИСЛЕНИЕ SO_2 НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Еще в 1831 г. Филлипс [314] взял патент на использование платины в качестве катализатора для осуществления этой реакции. Реализовать этот процесс в промышленности удалось лишь много позже из-за трудностей, связанных с отравлением платины примесями в перерабатываемых газах, главным образом соединениями мышьяка. Для уменьшения затрат платины ее применяли нанесенной на носители, первоначально на асбест (6—10%), позже на сульфат магния или силикагель (0,05—0,3%). УКА, отнесенная к единице поверхности платины, приблизительно постоянна [315].

Как указано выше, диоксигород хемосорбируется на платине с диссоциацией на атомы с очень большой скоростью. Принимая стадийный механизм окисления SO_2 на платине, можно предположить, что лимитирующим этапом является взаимодействие диоксида серы с диссоциативно адсорбированным кислородом. Это подтверждается определением величины молекулярности¹ реакции в отношении диоксида серы, выполненным по методу Хориути [342] с помощью изотопов серы и кислорода, равной 1/2 [341]. Предположим, что адсорбция кислорода велика, адсорбция триоксида серы мала, а адсорбция диоксида серы осуществляется со средней силой и подчиняется закономерностям адсорбции на равномерно неоднородной поверхности. Тогда скорость прямой реакции:

$$r_1 = k_1 P_{O_2}^{0,5\alpha} P_{SO_2} P_{SO_3}^{-\alpha} = k_1 P_{O_2}^{0,25} P_{SO_2} P_{SO_3}^{-0,5} \quad (27)$$

и обратной:

$$r_2 = k_2 P_{O_2}^{-0,5(1-\alpha)} P_{SO_3}^{(1-\alpha)} = k_2 P_{O_2}^{-0,25} P_{SO_3}^{0,5}. \quad (28)$$

Экспериментальные исследования кинетики этой реакции [316—318] приводили к несколько различающимся результатам, но они могут быть

¹ Молекулярностью [340] называется число молекул данного вещества, вступивших в реакцию при превращении одного активного комплекса. Обратная величина называется стехиометрическим коэффициентом.

удовлетворительно описаны уравнениями (27) и (28), если принять α равным 0,5 [319].

Другие металлы не обладают заметной активностью в отношении рассматриваемой реакции.

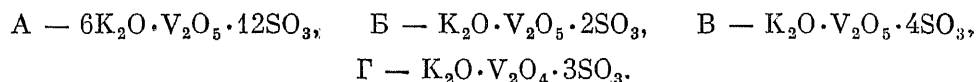
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ

Каталитическая активность простых оксидов ограничивается со стороны низких температур превращением их в неактивные сульфаты. От этого недостатка свободны некоторые смешанные оксиды, например смесь оксидов олова и хрома [320, 321], а также некоторые шпинели [322]. Активность их, однако, недостаточна для практического использования.

Единственными катализаторами, способными заменить платиновые, оказались ванадиевые. Каталитическая активность чистого пентаоксида ванадия очень мала, но она резко возрастает при добавлении даже небольших количеств щелочей — Na_2O , K_2O , Rb_2O или Cs_2O . Интересной особенностью этих катализаторов является то, что активный компонент в условиях реакции находится в жидком состоянии на поверхности носителя.

Состав активного катализатора $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SO}_3$ и n обычно лежит между 2 и 4, а m зависит от условий проведения реакции и близок к 2 n [323]. В качестве носителя применяется пористый кремнезем, иногда с небольшим содержанием оксида алюминия. Под воздействием реакционной смеси образуется пиросульфат калия (температура плавления 688 К), взаимодействующий далее с пентаоксидом ванадия с образованием сульфованадата калия. В указанном интервале отношения $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ температура плавления образующихся соединений лежит между 627 и 653 К.

Подробное исследование системы $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ после воздействия реакционной среды при различных температурах, используя дериватографический, термооптический и рентгенофазовый анализы и метод инфракрасной спектроскопии, показало, что при кристаллизации расплавов образуются соединения:



Соединение В образуется при пониженной температуре обработки (623 К), а соединение Г — при высоком содержании SO_2 в реакционной смеси и температуре 693 К [324, 325]. В расплавленном состоянии смесь может содержать и другие соединения.

Аналогичное исследование проведено и для систем $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$, где М — Na, Rb, Cs. В ряду Na, K, Rb, Cs температура плавления снижается в направлении от Na к Cs. Каталитическая активность значительно возрастает при переходе от Li к Na и далее к K, но переход к Rb и Cs приводит к небольшому снижению [326]. Промышленный процесс осуществляется при температуре от 680 до 870 К. В каталитическом реакторе активный компонент находится в жидком состоянии, пропитывая пористый носитель. В соответствии с этим важное значение приобретает пористая структура носителя. Она должна способствовать достаточному развитию поверхности расплавленного активного компонента, располагающегося на стенках пор, но поры не должны быть слишком малого размера, так

Таблица 21

Кинетические уравнения окисления SO₂ на ванадиевых катализаторах

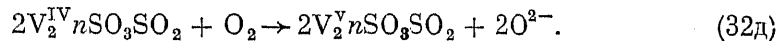
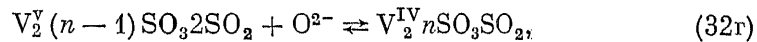
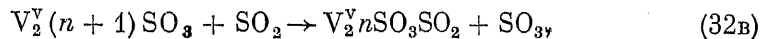
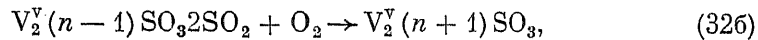
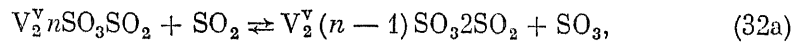
Номер уравнения	Кинетические уравнения	Литературный источник
1	$r = kP_{O_2} \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} \right)^{0,8} \left[1 - \left(\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} K_p} \right)^2 \right]$	[333]
2	$r = kP_{O_2} P_{SO_2}^{0,5} \left[1 - \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} K_p} \right]$	[334]
3	$r = kP_{O_2} \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} \right)^{0,5} \left[1 - \left(\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} K_p} \right)^2 \right]$	[335]
4	$\vec{r} = kP_{O_2} \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} \right)^{0,4}$	[336]
5	$r = \frac{kP_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} \left[1 - \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} K_p} \right]}{\left(1 + b_{SO_2} P_{SO_2} + \sqrt{b_{O_2} P_{O_2} + b_{SO_3} P_{SO_3} + b_{N_2} P_{N_2}} \right)^2}$	[337]
6	$\vec{r} = kP_{O_2} \left(\frac{\sqrt{bP_{SO_2}}}{\sqrt{P_{SO_3}} + \sqrt{bP_{SO_2}}} \right)^2$	[330]
7	$r = kP_{O_2} \frac{1}{1 + A \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}}} \left[1 - \left(\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} K_p} \right)^2 \right]$	[338, 339]
8	$r = \frac{KkP_{SO_2} P_{O_2}}{\left[P_{SO_3}^{0,5} + (kP_{SO_2})^{0,5} \right]^2} \left\{ 1 - \left(\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} K_p} \right)^2 \right\}$	[343]

т. е. числу молекул SO₂, окисляемых при превращении одного активного комплекса [340]. Уравнение 7 в табл. 21 согласуется с приведенной выше схемой элементарных реакций. Согласно этому уравнению, молекулярность реакции равна двум. Это означает, что при превращении одного активного комплекса в реакцию вступают две молекулы диоксида серы и одна молекула диоксида кислорода. Отсюда можно заключить, что лимитирующей стадией реакции окисления SO₂ на ванадиевых катализаторах является связывание катализатором диоксида кислорода. Остальные стадии — связывание SO₂ или отщепление SO₃ — не могут быть лимитирующими, так как в этих случаях молекулярность реакции равнялась бы единице.

При значительном содержании SO₃ в реакционной смеси, т. е. при средних и высоких степенях превращения, реакция протекает по ассоциативному механизму (А). Примем, что на всех стадиях, кроме лимитирующей, достигаются квазиравновесные соотношения концентраций компонентов. Предположим, что биядерные ванадиевые комплексы связывают в качестве лигандов молекулы SO₂ и SO₃, способные вытеснить друг дру-

га. Для соответствия с экспериментальными данными надо допустить, что одна молекула SO_2 всегда входит в состав комплекса независимо от соотношения P_{SO_2} и P_{SO_3} , а доля комплексов, содержащих вторую молекулу, прямо пропорциональна этому отношению.

Тогда основные стадии каталитической реакции можно представить следующими уравнениями:



Вследствие квазиравновесности стадий (32а) и (32г):

$$[\text{V}_2^{\text{V}} (n-1) \text{SO}_3 2\text{SO}_2] = K_1 (P_{\text{SO}_2}/P_{\text{SO}_3}) [\text{V}_2^{\text{V}} n \text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2],$$

$$[\text{V}_2^{\text{V}} (n-1) \text{SO}_3 2\text{SO}_2] = K_4^{-1} (\text{V}_2^{\text{IV}} n \text{SO}_3 \text{SO}_2),$$

где K_1 и K_4 — константы равновесия этих реакций. Тогда

$$[\text{V}_2^{\text{V}} (n-1) \text{SO}_3 2\text{SO}_2] = [\text{V}^0] \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{P_{\text{SO}_3}}{K_1 P_{\text{SO}_2}} + K_4\right)},$$

где $[\text{V}^0]$ — суммарная концентрация ванадиевых комплексов в катализаторе.

Скорость реакции:

$$\begin{aligned} r &= k_1 [\text{V}_2^{\text{V}} (n-1) \text{SO}_3 \cdot 2\text{SO}_2] P_{\text{O}_2} = \\ &= \frac{k_1 [\text{V}^0] P_{\text{O}_2}}{1 + 1/K_1 \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} + K_4} = \frac{k_1 [\text{V}^0]}{1 + K_4} P_{\text{O}_2} \frac{1}{1 + [K_1 (1 + K_4)]^{-1} P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}}, \end{aligned}$$

что совпадает с экспериментально найденным кинетическим уравнением при

$$k = \frac{k_1 [\text{V}^0]}{1 + K_4} \text{ и } A = \frac{1}{K_1 (1 + K_4)}.$$

Экспериментальные данные показывают, что постоянная A практически не зависит от температуры, что позволяет заключить о малой зависимости от температуры константы K_1 . Константа равновесия K_4 , как показывают прямые измерения при высоких температурах, мала. В соответствии с этим при температурах выше 700 К наблюдаемая энергия активации определяется только температурной зависимостью константы скорости k_1 , отвечающей энергии активации 85 кДж/моль. При низких температурах K_4 становится много больше единицы, и наблюдаемая энергия активации возрастает на величину теплоты реакции (32г). Эксперименты показывают, что при температурах выше 733 К скорость реакции остается постоянной. Это связано с неустановленными пока превращениями активного компонента катализатора, возможно с разложением вана-

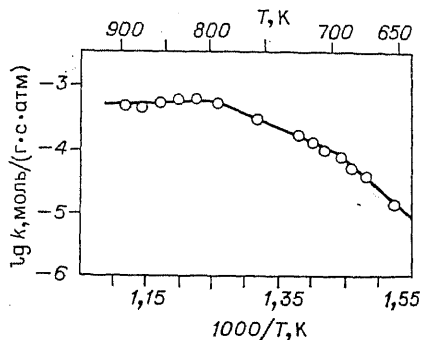


Рис. 41. Зависимость активности ванадиевых катализаторов от температуры.

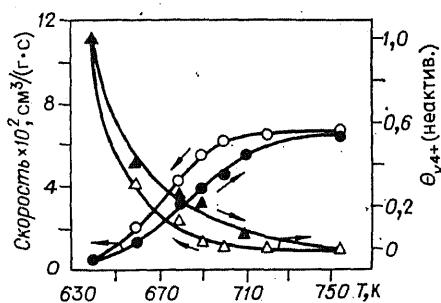


Рис. 42. Изменение состава и активности ванадиевых катализаторов в реакции окисления SO_2 .

диевых комплексов в результате отщепления SO_3 . Типичная температурная зависимость константы скорости k представлена на рис. 41.

Состав и свойства ванадиевых катализаторов существенно изменяются под воздействием реакционной среды. Эти изменения зависят также от температуры и в значительной степени связаны с химическими реакциями, не являющимися стадиями каталитического процесса и обычно протекающими много медленнее. При увеличении концентрации SO_2 в смеси и при снижении температуры V^{5+} легко восстанавливается до V^{4+} . Этот процесс обратим и характеризуется малыми временами релаксации. Однако при длительной обработке катализатора при низкой температуре реакционной смесью с высоким содержанием SO_2 в спектре ЭПР регистрируется специфичный сигнал от ионов V^{4+} , неактивных в реакции. При увеличении концентрации этих ионов активность уменьшается (рис. 42). Изменение каталитической активности и интенсивности сигнала ЭПР характеризуется большими временами релаксации и появлением гистерезиса. В результате возможно осуществление каталитической реакции при нестационарном составе катализатора, медленно приближающемся к стационарному. Это необходимо учитывать при всевозможных колебаниях температуры и состава реакционной смеси. В последнее время показано, что определенные нестационарные режимы выгоднее стационарного и их целесообразно создавать искусственно. Расчет и управление такими процессами требуют знания нестационарной кинетики [345].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hagward D. O., Trapnell B. M. W. // *Chemisorption*. — L.: Butterworths, 1964.
2. Lang B., Joyner R. W., Somorjai G. A. // *Surf. Sci.* — 1972. — V. 30, N 2. — P. 454—474.
3. Carriere B., Legare P., Maire G. // *J. Chim. Phys., Phys.-Chim. Biol.* — 1974. — T. 71, N 3. — P. 355—365.
4. Иванов В. П., Савченко В. И., Боресков Г. К., Тейлор К. С. // *Кинетика и катализ*. — 1978. — Т. 19, № 1. — С. 210—216.
5. Morgan A. E., Somorjai G. A. // *Surf. Sci.* — 1968. — V. 12, N 3. — P. 405—425.
6. Lang B., Legare P., Maire G. // *Surf. Sci.* — 1975. — V. 47, N 1. — P. 89—97.
7. Kneringer G., Netzer F.-P. // *Surf. Sci.* — 1975. — V. 49, N 1. — P. 125—142.
8. Helms C. R., Bonzel H. P., Kelemen S. // *J. Chem. Phys.* — 1976. — V. 65, N 5. — P. 1773—1782.
9. Engelhardt H. A., Menzel D. // *Surf. Sci.* — 1976. — V. 57, N 2. — P. 591—618.

10. Hall P. G., King D. A.//Surf. Sci.— 1973.— V. 36, N 2. — P. 810—812.
11. Chesters M. A., Somorjai G. A.//Surf. Sci.— 1975.— V. 52, N 1.— P. 21—28.
12. Bazhutin N. B., Borekov G. K., Savchenko V. I.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1979.— V. 10, N 4.— P. 337—340.
13. Pentenero A., Pacia N., Weber B.//J. Chim. Phys., Phys.-Chim. Biol.— 1975.— T. 72, N 7/8.— P. 941—944.
14. Peng Y. K., Dawson P. T.//Can. J. Chem.— 1974.— V. 52, N 20.— P. 3507—3517.
15. Собянин В. А. Адсорбция кислорода и низкотемпературное окисление водорода на серебре, палладии и платине: Дис. ... канд. хим. наук.— Новосибирск, 1978.— 163 с.
16. Alnot M., Fusy I., Cassuto A.//Surf. Sci.— 1978.— V. 72, N 3.— P. 467—484.
17. Bajzer E., Shrefuman P.//Structure and Bonding.— Berlin a. o.: Springer Verlag, 1967, V. 2.— P. 273.
18. Clarkson R. B., Cirillo A. C.//J. Catal.— 1974.— V. 33, N 3.— P. 392—401.
19. Madey T. E., Engelhardt H. A., Menzel D.//Surf. Sci.— 1975.— V. 48, N2.— P. 304—328.
20. Rovida G., Pratesi F.//Surf. Sci.— 1975.— V. 52, N 3.— P. 542—555.
21. Conrad H., Ertl G., Küppers J., Latta E. E.//Surf. Sci.— 1977.— V. 65, N 1.— P. 245—260.
22. Иванов В. П. Изучение хемосорбции кислорода и окиси углерода на гранях (111) и (110) монокристалла иридия: Дис. ... канд. хим. наук.— Новосибирск, 1978.— 193 с.
23. Borekov G. K., Savchenko V. I.//New horizons in catalysis; Proc. 7th Intern. Congr. on catalysis. Amsterdam a. o., 1981, Pt. A, p. 655—669.
24. Ivanov V. P., Borekov G. K., Savchenko V. I. e. a.//Surf. Sci.— 1976.— V. 61, N 1.— P. 207—220.
25. Thiel P. A., Yates J. T., Weinberg W. H.//Surf. Sci.— 1979.— V. 82, N 1.— P. 22—44.
26. Klein R., Shih A.//Surf. Sci.— 1977.— V. 69, N 2.— P. 403—427.
27. Doyen G., Ertl G.//J. Chem. Phys.— 1978.— V. 68, N 12.— P. 5417—5434.
28. Chan C. M., Luke M. A., Weinberg W. H. e. a.//Surf. Sci.— 1978.— V. 78, N 2.— P. 386—396.
29. Toyoshima I., Somorjai G. A.//Catal. Rev.— 1979.— V. 19, N 1.— P. 105—159.
30. Taylor J. L., Ibbotson D. E., Weinberg W. H.//Surf. Sci.— 1979.— V. 79.— P. 349—384.
31. Сазонов В. А., Поповский В. В., Бореков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1968.— Т. 9, № 2.— С. 307—318.
32. Бореков Г. К., Сазонов В. А., Поповский В. В.//Докл. АН СССР.— 1967.— Т. 176, № 6.— С. 1331—1334.
33. Сазонов В. А. Энергия связи кислорода и каталитическая активность окисных катализаторов: Дис. ... канд. хим. наук.— Новосибирск, 1969.— 137 с.
34. Joly J. P.//J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.— 1975.— Т. 72, N 9.— P. 1013—1028.
35. Папкратьев Ю. Д., Бореков Г. К., Соловьев В. И. и др.//Докл. АН СССР.— 1969.— Т. 184, № 3.— С. 611—614.
36. Marshneva V. I., Borekov G. K.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1974.— V. 1, N 1.— P. 15—19.
37. Маршнев В. И., Бореков Г. К., Соколовский В. Д.//Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 1.— С. 210—216.
38. Halpern B., Germain J. E.//J. Catal.— 1975.— V. 37, N 1.— P. 44—56.
39. Halpern B., Germain J. E.//Compt. rend.— 1973.— Т. 277, N 24.— P. 1287—1290.
40. Bielanski A., Haber J.//Catal. Rev.— 1979.— V. 19, N 1.— P. 1—41.
41. Bielanski A., Najbar M.//J. Catal.— 1972.— V. 25, N 3.— P. 398—406.
42. Dyrek K.//Bull. Acad. Sci. Ser. Sci. Chem.— 1972.— V. 20, N 1.— P. 57.
43. Glemza R., Kokes R. J.//J. Phys. Chem.— 1962.— V. 66, N 3.— P. 566—568.
44. Glemza R., Kokes R. J.//J. Phys. Chem.— 1965.— V. 69.— P. 3254.
45. Солонцын Ю. П.//Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 3.— С. 433—438; Т. 7, № 2.— С. 327—329.
46. Кейер Н. П.//Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу.— М., 1970.— Т. 1.— С. 133—140.
47. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках.— М.: Физматгиз, 1960.— 188 с.; Спиридонов К. Н., Крылов О. В.//Проблемы кинетики и катализа.— М., 1975.— Т. 16.— С. 7—48.
48. Lunsford J. H., Jayne J. P.//J. Chem. Phys.— 1966.— V. 44, N 4.— P. 1487—1492.
49. Михайкин И. Д., Мащенко А. И., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 6.— С. 1363—1368.

50. Shvets V. A., Sarichev M. E., Kasansky V. B.//J. Catal.— 1968.— V. 11, N 4.— P. 378—379.
51. Miller D. J., Haneman D.//Phys. Rev. (B).— 1971.— V. 3, N 7.— P. 2918—2928.
52. Naccache C., Meriaudeau P., Tench A. J.//Trans. Faraday Soc.— 1971.— V. 67, N 2.— P. 506—512.
53. Meriaudeau P., Naccache C., Tench A. J.//J. Catal.— 1971.— V. 21, N 2.— P. 208—211.
54. Setaka M., Kwan T.//Bull. Chem. Soc. Japan.— 1970.— V. 43, N 9.— P. 2727—2731.
55. Мащенко А. И., Казанский В. Б., Парийский Г. Б., Шарапов В. М.//Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 4.— С. 853—861.
56. Хоригучи Х., Сетака М., Сансьер К. М., Кван Т.//Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу.— М., 1970.— Т. 1.— С. 102—109.
57. Швец В. А., Воротынцева В. М., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 2.— С. 356—363.
58. Shvets V. A., Kazansky V. B.//J. Catal.— 1972.— V. 25, N 1.— P. 123—130.
59. Naccache C.//Chem. Phys. Lett.— 1971.— V. 11, N 3.— P. 323.
60. Давыдов А. А., Комарова М. П., Ануфриенко В. Ф., Максимов Н. Г.//Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 6.— С. 1519—1525.
61. Давыдов А. А., Щекочихин Ю. М., Кейер Н. П.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 4.— С. 1088—1090.
62. Tsyganenko A. A., Rodionova T. A., Filimonov V. N.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1979.— V. 11, N 2.— P. 113—116.
63. Давыдов А. А.//Кинетика и катализ.— 1979.— Т. 20, № 6.— С. 1506—1512.
64. Estrup P. J.//The structure and chemistry of solid surfaces/Ed. Somorjai G. A.— N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1969.
65. Городецкий Д. А., Мельник Ю. П.//Изв. АН СССР. Сер. физ.— 1971.— Т. 35, № 5.— С. 1064—1069.
66. Mac Rae A. U.//Surf. Sci.— 1964.— V. 1, N 3/4.— P. 319—348.
67. Дадаян К. А., Савченко В. И., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1977.— Т. 18, № 1.— С. 189—194.
68. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И. и др.//Докл. АН СССР.— 1978.— Т. 239, № 2.— С. 356—359.
69. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И.//Кинетика и катализ.— 1978.— Т. 19, № 3.— С. 699—706.
70. Nieuwenhuys B. E., Somorjai G. A.//Surf. Sci.— 1978.— V. 72, N 1.— P. 8—32.
71. Иванов В. П., Боресков Г. К., Савченко В. И. и др.//Докл. АН СССР.— 1979.— Т. 249, № 3.— С. 642—646.
72. Conrad H., Ertl G., Küppers J., Latta K. E.//Surf. Sci.— 1977.— V. 65, N 1.— P. 245—260.
73. Collins D. M., Spicer W. E.//Surf. Sci.— 1977.— V. 69, N 1.— P. 85—113.
74. Weinberg W. H., Lambert R. M., Comrie R. M., Linnett J. W.//In: Catalysis: Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis.— N. Y., 1973.— V. 1.— P. 513—522.
75. Albers H., Wan der Wal W. J. J., Bootsma G. A.//Surf. Sci.— 1977.— V. 68, N 1.— P. 47—56.
76. Rovida G., Pratesi F., Maglietta M., Ferroni E.//Surf. Sci.— 1974.— V. 43, N 1.— P. 230—256.
77. Боресков Г. К., Грувер В. Ш., Панкратьев Ю. Д. и др.//Докл. АН СССР.— 1974.— Т. 215, № 2.— С. 359—362.
78. Vass M. I., Budrugaes P.//J. Catal.— 1980.— V. 64, N 1.— P. 68—73.
79. Somorjai G. A.//Principles of surface chemistry. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1972.— 283 p.
80. Gorodetskii V. V., Nieuwenhuys B. E., Sachtler W. N. H., Boreskov G. K.//Appl. Surf. Sci.— 1981.— V. 7, N 4.— P. 355—371.
81. Gorodetskii V. V., Sobyenin V. A., Bulgakov N. N., Knor Z.//Surf. Sci.— 1979.— V. 82, N 1.— P. 120—138.
82. Boreskov G. K.//Advances in Catalysis.— 1964.— V. 15.— P. 285—339.
83. Boreskov G. K., Muzykantov V. S.//Ann. N. Y. Acad. Sci.— 1973.— V. 213.— P. 137—161.
84. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 4.— С. 624—629.
85. Klier K., Novakova J., Jiru P.//J. Catal.— 1963.— V. 2, N 6.— P. 479—484.
86. Novakova J.//Catal. Rev.— 1970.— V. 4.— P. 77—113.

87. Сутула В. Д., Зейф А. П.//Докл. АН СССР.— 1973.— Т. 212, № 6.— С. 1393—1395.
88. Winter E. R. S.//J. Chem. Soc.— 1954.— P. 1522.
89. Barry F. J., Stone F. S.//Proc. Roy. Soc.— 1960.— V. 256.— P. 124.
90. Горгорак В. И., Боресков Г. К., Касаткина Л. А., Соколовский В. Д.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 1.— С. 120—127.
91. Боресков Г. К., Касаткина Л. А.//Успехи химии.— 1968.— Т. 37, № 8.— С. 1462—1491.
92. Сазонов Л. А., Соколовский В. Д., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1966.— Т. 7, № 2.— С. 284—288.
93. Горгорак В. И., Боресков Г. К., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1966.— Т. 7, № 2.— С. 266—272.
94. Соколовский В. Д., Сазонов Л. А., Боресков Г. К., Москвина З. В.//Кинетика и катализ.— 1968.— Т. 9, № 1.— С. 130—134; № 4.— С. 784—788.
95. Nikisha V. V., Shelimov B. N., Shvets V. N. e. a.//J. Catal.— 1973.— V. 28, N 2.— P. 230—235.
96. Winter E. R. S.//J. Chem. Soc., (A).— 1968.— P. 2889.
97. Поповский В. В., Боресков Г. К., Музыкантов В. С. и др.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 3.— С. 727—734.
98. Боресков Г. К., Музыкантов В. С., Поповский В. В., Гольдштейн Н. Д.//Докл. АН СССР.— 1964.— Т. 159, № 6.— С. 1354—1356.
99. Дзислак А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3, № 1.— С. 81—90.
100. Боресков Г. К., Дансяк А. П., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 3.— С. 388—394.
101. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К., Микигур Н. Н.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 4.— С. 745—748.
102. Эвальд Г., Музыкантов В. С., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 3.— С. 627—632.
103. Касаткина Л. А., Зуев А. П.//Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 3.— С. 476—485.
104. Музыкантов В. С., Боресков Г. К., Поповский В. В. и др.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 2.— С. 385—392.
105. Боресков Г. К., Музыкантов В. С., Панов Г. И., Поповский В. В.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 5.— С. 1043—1052.
106. Семин Г. Л., Черкашин А. Е., Кейер Н. П., Музыкантов В. С.//Докл. АН СССР.— 1972.— Т. 203, № 2.— С. 391—393.
107. Семин Г. Л., Кейер Н. П., Черкашин А. Е.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 5.— С. 1224—1223.
108. Горгорак В. И., Касаткина Л. А., Левин В. Ю.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 3.— С. 422—430.
109. Blanchard M., Louguet G., Boreskov G. K. e. a.//Bull. Soc. Chim. France.— 1971.— N 3.— P. 814—819.
110. Поповский В. В., Боресков Г. К., Музыкантов В. С. и др.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 4.— С. 786—796.
111. Музыкантов В. С., Панов Г. И., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 6.— С. 1270—1278.
112. Winter E. R. S.//J. Chem. Soc., (A).— 1969.— V. 12.— P. 1832—1835.
113. Сазонов Л. А., Соколовский В. Д., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1966.— Т. 7, № 3.— С. 521—524.
114. Novakova J., Jiru P.//Coll. Czech. Chem. Commun.— 1964.— V. 29, N 5.— P. 1114—1121.
115. Сазонов Л. А., Митрофанова Г. Н., Преображенская Л. В., Москвина З. В.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 3.— С. 789—791.
116. Борисов Ю. А., Булгаков Н. Н., Боресков Г. К. и др.//Кинетика и катализ.— 1975.— Т. 16, № 5.— С. 1246—1254.
117. Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. I.— С. 343—354.
118. Александров В. Ю., Поповский В. В., Булгаков Н. Н. и др.//Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 2.— С. 390—397.
119. Андрушкевич Т. В., Боресков Г. К., Поповский В. В. и др.//Кинетика и катализ.— 1968.— Т. 9, № 3.— С. 595—604.
120. Klier K., Kucera E.//J. Phys. Chem. Solids.— 1966.— V. 27, N 7.— P. 1087—1095.
121. Klier K.//Coll. Czech. Chem. Commun.— 1966.— V. 31, N 9.— P. 3820—3821.
122. Музыкантов В. С., Панов Г. И.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 2.— С. 350—357.

123. Хасин А. В., Боресков Г. К. // Докл. АН СССР.— 1963.— Т. 152, № 6.— С. 1387—1390.
124. Боресков Г. К., Хасин А. В. // Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 5.— С. 956—957.
125. Боресков Г. К., Хасин А. В., Старостина Т. С. // Докл. АН СССР.— 1965.— Т. 164, № 3.— С. 606—609.
126. Хасин А. В., Боресков Г. К., Старостина Т. С. // Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.— Новосибирск, 1965.— Т. 1.— С. 342—366.
127. Boreskov G. K. // Disc. Faraday Soc.— 1966.— N 41.— P. 263—276.
128. Старостина Т. С., Хасин А. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 4.— С. 942—943.
129. Старостина Т. С., Хасин А. В., Боресков Г. К., Плясова Л. М. // Докл. АН СССР.— 1970.— Т. 190, № 2.— С. 394—398.
130. Старостина Т. С. Исследование изотопного обмена кислорода на пленках никеля, родия, иридия и сплавах серебра с золотом. Дис. ... канд. хим. наук.— Новосибирск, 1975. 155 с.
131. Sandler Y. L., Hickam W. M. // Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis.— Amsterdam, 1965.— V. 1.— P. 227—239.
132. Sandler Y. L., Durigon D. D. // J. Phys. Chem.— 1965.— V. 69, N 12.— P. 4201—4207.
133. Sandler Y. L., Beer S. Z., Durigon D. D. // J. Phys. Chem.— 1966.— V. 70, N 12.— P. 3881—3887.
134. Sandler Y. L., Durigon D. D. // J. Phys. Chem.— 1968.— V. 72, N 3.— P. 1051—1057.
135. Sandler Y. L., Durigon D. D. // J. Phys. Chem.— 1969.— V. 73, N 7.— P. 2392—2396.
136. Каюмов Р. П., Кулькова Н. В., Темкин М. И. // React. Kinet. Catal. Lett.— 1974.— V. 1, N 1.— P. 29—35.
137. Каюмов Р. П., Кулькова Н. В., Темкин М. И. // Кинетика и катализ.— 1974.— Т. 15, № 1.— С. 157—165.
138. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии.— 1957.— Т. 31, № 5.— С. 937—951.
139. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Филиппова А. Г. // Докл. АН СССР.— 1953.— Т. 92, № 2.— С. 353—355.
140. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Филиппова А. Г., Гурьянова Р. Н. // Докл. АН СССР.— 1954.— Т. 94, № 4.— С. 713—715.
141. Davy H. // Ann. Chim. phys.— 1817.— V. 4, N 2.— P. 260, 347.
142. Dohereiner J. // Schweigg.— 1923.— V. 39.— P. 1.
143. Faraday M. // Pogg. Ann.— 1834.— V. 33.— P. 149.
144. Харьковская Е. Н., Боресков Г. К., Слинько М. Г. // Докл. АН СССР.— 1959.— Т. 127, № 1.— С. 145—148.
145. Кучаев В. Л., Темкин М. И. // Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 3.— С. 719—726; С. 1024—1032.
146. Баловнев Ю. А., Рогинский С. З., Третьяков И. И. // Докл. АН СССР.— 1964.— Т. 158, № 4.— С. 929—931; 1965.— Т. 163, № 2.— С. 394—397.
147. Boreskov G. K., Khasin A. V. // J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.— 1968.— V. 16, N 1.— P. 477—489.
148. Benton A. F., Eldgin J. C. // J. Amer. Chem. Soc.— 1926.— V. 48.— P. 3027; 1929.— V. 51.— P. 7.
149. Пшежецкий С. Я., Влодавец М. Л. // Журн. физ. химии.— 1950.— Т. 24, № 3.— С. 353—365.
150. Boreskov G. K. // J. Chim. Phys.-Chim. Biol.— 1954.— Т. 51, N 11/12.— P. 759—768.
151. Beusch H., Fieguth P., Wicke E. // Chem.-Ing.-Techn.— 1972.— Bd 44, N 7, S. 445—451; Chem. React. Eng.: 1st Intern. Sympos., 1970. Washington, D. C.— 1972.— P. 615—621.
152. Беляев В. Д., Слинько М. М., Тимошенко В. И., Слинько М. Г. // Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 3.— С. 810—814.
153. Belyaev V. D., Slin'ko M. M., Slin'ko M. G. // Proc. 6th Intern. Congr. on catalysis. London, 1976.— L.— 1977.— V. 2.— P. 758—767.
154. Sheintuch M., Schmitz R. A. // Catal. Rev.— 1977.— V. 15, N 1.— P. 107—172.
155. Slin'ko M. G., Slin'ko M. M. // Catal. Rev.— 1978.— V. 17, N 1.— P. 119—153.
156. Schmitz R. A., Renola G. T., Gannigan P. C. // Ann. N. Y. Acad. Sci.— 1979.— V. 316.— P. 638.
157. Schmitz R. A., Renola G. T., Gannigan P. C. // Kinetics of Physicochem. Oscill. Sept. 1979, Preprint, 1979.— V. 1.— P. 221.
158. Kurtanjan Z., Scheituch M., Luss D. // Ibid.— 1979.— V. 1.— P. 191.

159. Zuniga J. E., Luss D.//J. Catal.— 1978.— V. 53, N 3.— P. 312—320.
160. Зеленьяк Т. И., Слинько М. Г.//Кинетика и катализ.— 1977.— Т. 18, № 5.— С. 1235—1248.
161. Савченко В. И., Боресков Г. К., Дадаян К. А.//Кинетика и катализ.— 1979.— Т. 20, № 3.— С. 741—749.
162. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И. и др.//Кинетика и катализ.— 1979.— Т. 20, № 3.— С. 795—798.
163. Gorodetskii V. V., Sobjanin V. A., Bulgakov N. N., Knor Z.//Surf. Sci.— 1979.— V. 82, N 1.— P. 120—138.
164. Gorodetskii V. V., Savchenko V. I.//Catalysis: Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis.— Amsterdam etc.— 1973.— V. 1.— P. 527—540.
165. Borekov G. K., Savchenko V. I.//New horizons in Catalysis: Proc. of the 7th Intern. Congr. on Catalysis.— Amsterdam etc., 1981, Pt A.— P. 655—664.
166. Карнауков А. П., Боресков Г. К.//Журн. физ. химии.— 1952.— Т. 26, № 12.— С. 1814—1823.
167. Kimkhai O. N., Kuznetsov B. N., Pashkovskaja N. A. e. a.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1977.— V. 6, N 3.— P. 393—399.
168. Katzer Y. K., Sayers D. E.//Rep. Symp. Catal. Materials.— Boston.— 1978.
169. Hanson F. V., Boudart M.//J. Catal.— 1978.— V. 53, N 1.— P. 56—67.
170. Ильченко Н. И., Юза В. А., Ройтер В. А.//Докл. АН СССР.— 1967.— Т. 172, № 1.— С. 133—136.
171. Кузьмина Г. М., Поповский В. В., Боресков Г. К.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1974.— V. 4, N 3.— P. 351—357.
172. Ильченко Н. И.//Успехи химии.— 1972.— Т. 41, № 1.— С. 84—95.
173. Verhoeven W., Delmon B.//Compt. Rend.— Ser. C.— Т. 262, N 1.— P. 33—35.
174. Negedüs A. J., Millner T., Neugebauer J., Sasvari K.//Z. angr. Chem.— 1955.— V. 281.— P. 64.
175. Nowak E. J., Koros R. M.//J. Catal.— 1967.— V. 7, N 1.— P. 50—56.
176. Sancier K. M.//J. Catal.— 1971.— V. 20, N 1.— P. 106—109.
177. Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И., Гончарук В. В.//Теорет. и эксперим. химия.— 1968.— Т. 4, № 1.— С. 53—60.
178. Авдесенко М. А., Боресков Г. К., Слинько М. Г.//Проблемы кинетики и катализа.— М., 1957.— Т. 9.— С. 61—75.
179. Smith J. N., Palmer R. L.//J. Chem. Phys.— 1972.— V. 56, N 1.— P. 13—20.
180. Pacia N., Dumesic J. A.//J. Catal.— 1976.— V. 41, N 1.— P. 155—167.
181. Norton P. R.//J. Catal.— 1975.— V. 36, N 2.— P. 211—223.
182. Collins D. M., Lu J. B., Spicer W. E.//J. Vac. Sci. Technol.— 1976.— V. 13.— P. 266.
183. Bernasek S. L., Somorjai G. A.//Surf. Sci.— 1975.— V. 48, N 1.— P. 204—213.
184. Boudart M., Collins D. M., Hanson F. V., Spicer W. E.//J. Vac. Sci. Technol.— 1977.— V. 14, N 1.— P. 441—443.
185. Поповский В. В., Боресков Г. К.//Проблемы кинетики и катализа.— М., 1960.— Т. 10.— С. 67—72.
186. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 4.— С. 852—862; Там же.— 1970.— Т. 11, № 4.— С. 969—978, с. 979—988.
187. Бакуменко Т. Т.//Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 1.— С. 74—81.
188. Булгаков Н. Н., Исмагилов З. Р., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1970.— Т. 11, № 3.— С. 638—648.
189. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 5.— С. 1020—1033.
190. Боресков Г. К., Поповский В. В.//Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу.— М.: Наука, 1970.— Т. 1.— С. 343—354.
191. Netzer F. P., Kneringer G.//Surf. Sci.— 1975.— V. 51, N 2.— P. 526—538.
192. Андрушкевич Т. В., Боресков Г. К., Поповский В. В. и др.//Кинетика и катализ.— 1968.— Т. 9, № 3.— С. 595—604.
193. Поповский В. В., Боресков Г. К., Дзевенички З. и др.//Кинетика и катализ.— 1971.— Т. 12, № 4.— С. 979—984.
194. Borekov G. K.//Catalysis: Proc. 5th Intern. Congr. on catalysis.— Amsterdam etc., 1973.— V. 2.— P. 981—992.
195. Боресков Г. К., Касаткина Л. А., Поповский В. В., Баловнев Ю. А.//Кинетика и катализ.— 1960.— Т. 1, № 2.— С. 229—236.
196. Ильченко Н. И., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И.//Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 2.— С. 372—380.
197. Кузнецова Л. И., Боресков Г. К., Юрьева Т. М. и др.//Докл. АН СССР.— 1974.— Т. 216, № 6.— С. 1323—1326.

198. Юрьева Т. М., Кузнецова Л. И., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1982. — Т. 23, № 2. — С. 264—275.
199. Давыдова Л. П., Поповский В. В., Боресков Г. К., Юрьева Т. М. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1974. — V. 1, N 2. — P. 175—181.
200. Gorodetskii V. V., Panov G. I., Sobyatin V. A., Bulgakov N. N. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1978. — V. 9, N 2. — P. 239—244.
201. Gorodetskii V. V., Nieuwenhuys B. E., Sachtler W. M. H., Boreskov G. K. // Appl. Surf. Sci. — 1981. — V. 7, N 4. — P. 355—371.
202. Wolkenstein F. Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern. — Berlin: Deutsch. Verlag der Wissenschaften. — 1964.
203. Hauffe K. Reactionen in und an festen Stoffen. Berlin etc.: Springer. — 1966.
204. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1979.
205. Ильченко Н. И. // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, № 4. — С. 976—980.
206. Чеботарева Н. П., Ильченко Н. И., Голодец Г. И. // Теорет. и эксперим. химия. — 1976. — Т. 12, № 2. — С. 202—211; — № 3. — С. 361—366.
207. Dus R., Tompkins F. C. // Proc. Roy. Soc. — 1975. — V. A343, N 1635. — P. 477—488.
208. Абасов С. И., Смирнова Н. Н., Боронин В. С., Полторак О. М. // Журн. физ. химии. — 1980. — Т. 54, № 4. — С. 1003—1008.
209. Gentry S. J., Firth J. G., Jones A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. — 1974. — N 3. — P. 600.
210. Weinberg W. H., Merrill R. P. // J. Catal. — 1975. — V. 40, N 2. — P. 268—280.
211. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. — Киев: Наук. думка, 1977. — С. 225.
212. Панов Г. И. // Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22, № 1. — С. 202—207.
213. Ertl G., Neumann M., Streit R. M. // Surf. Sci. — 1977. — V. 64, N 2. — P. 393—410.
214. McCabe R. W., Schmidt L. D. // Surf. Sci. — 1977. — Vol. 66, N 1. — P. 101—124.
215. Comrie C. M., Lambert R. M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. — 1976. — V. 72, N 7. — P. 1659—1669.
216. Conrad H., Ertl G., Koch J., Latta E. E. // Surf. Sci. — 1974. — V. 43, N 2. — P. 462—480.
217. Madey T. E., Menzel D. // J. Appl. Phys. Suppl. (Tokyo). — 1974. — V. 2, pt. 2. — P. 229.
218. Ertl G., Koch J. // Z. Naturforsch. — 1970. — Bd 25a, N 12. — P. 1906—1911.
219. Comrie C. M., Weinberg W. H. // J. Chem. Phys. — 1976. — V. 64, N 1. — P. 250—259.
220. Küppers J., Plagge A. // J. Vacuum Sci. Technol. — 1976. — V. 13. — P. 259.
221. Joyner R. W., Roberts M. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1974. — Pt. 2. — Vol. 70, N 10. — P. 1819—1824.
222. Atkinson S. J., Brundele C. R., Roberts M. W. // Chem. Phys., Lett. — 1974. — V. 24, N 2. — P. 175—178.
223. Langmuir I. // Trans. Faraday Soc. — 1922. — V. 17. — P. 621.
224. Скляр А. В., Третьяков И. И., Шуб Б. Р., Рогинский С. З. // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 189, № 6. — С. 1302—1305.
225. Третьяков И. И., Скляр А. В., Шуб Б. Р. // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 1. — С. 166—175; № 2. — С. 479—489.
226. Matsushima T., Almy D. B., White J. M. // Surf. Sci. — 1977. — V. 67, N 1. — P. 89—108.
227. Hopster H., Ibach H., Comsa G. // J. Catal. — 1977. — V. 46, N 1. — P. 37—48.
228. Alnot M., Fusy J., Cassuto A. // Surf. Sci. — 1976. — V. 57, N 2. — P. 651—666.
229. Кучаев В. Л., Никитушина Л. М., Темкин М. И. // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15, № 5. — С. 1202—1206.
230. Winterbottom W. L. // Surf. Sci. — 1973. — V. 36, N 1. — P. 205—224.
231. Bonzel H. P., Ku R. // J. Vacuum Sci. Technol. — 1972. — V. 9, N 2. — P. 663—667.
232. Шмачков В. А., Малахов В. Ф., Васильев В. Ю., Колчин А. М. // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18, № 2. — С. 572—573.
233. Baddour R. F., Modell M., Heusser U. K. // J. Phys. Chem. — 1968. — V. 72, N 10. — P. 3621—3629.
234. Daglish A. G., Eley D. D. // Actes II congress International de catalyse. — Paris. — 1961. — V. 2. — P. 1615—1624.
235. Третьяков И. И., Скляр А. В., Шуб Б. Р. // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12, № 4. — С. 996—1002.
236. Ertl G., Rau P. // Surf. Sci. — 1969. — V. 15, N 3. — P. 443—465.

237. Ertl G., Koch J.//Catalysis: Proc. of the 5th Intern. Congr. on Catalysis. Amsterdam etc.—1973.—P. 969; Z. Phys. Chem.—1970.—Bd 69, N 5/6.—S. 323—327.
238. Close J. S., White J. M.//J. Catal.—1975.—V. 36, N 2.—P. 185—198.
239. Halsey G. D.//Surf. Sci.—1977.—V. 64, N 2.—P. 681—697.
240. Dabill D. W., Gentry S. J., Holland H. B., Jones A.//J. Catal.—1978.—V. 53, N 1.—P. 164—167.
241. McCabe R. W., Schmidt L. D.//Surf. Sci.—1977.—V. 65, N 1.—P. 189—209.
242. Zhdan P. A., Boronin A. I.//Proc. Conf. on Surface Analysis-79.—Karlovy Vary, Czechoslovakia, 1979.—P. 33—37.
243. Hori G. K., Schmidt L. D.//J. Catal.—1975.—V. 38, N 1/3.—P. 335—350.
244. McCarthy E., Zahradnik J., Kuczynski G. C., Carberry J. J.//J. Catal.—1973.—V. 39, N 1.—P. 29—35.
245. Hugo P., Jakubith M.//Chem.-Ing.-Techn.—1972.—Bd 44, N 6.—P. 383—387.
246. Dauchot J. P., Cakenberghe J., van//Nature. Phys. Sci.—1973.—V. 246, N 152.—P. 61—63.
247. Beusch H., Fieguth P., Wicke E.//Chem.-Ing.-Techn.—1972.—Bd 44, N 7.—P. 445—451, A377.
248. Beusch H., Fieguth P., Wicke E.//Chem. React. Eng. 1st Intern. Sympos., 1970. Washington, D. C.—1972.—P. 615—621.
249. Bykov V. I., Elokhin V. I., Yablonskii G. S.//React. Kinet. Catal. Lett.—1976.—V. 4, N 2.—P. 191—198.
250. Ivanov V. P., Savchenko V. I., Boreskov G. K. e. a.//Surf. Sci.—1976.—V. 61, N 1.—P. 207—220.
251. Ivanov V. P., Boreskov G. K., Savchenko V. I. e. a.//J. Catal.—1977.—V. 48, N 1/3.—P. 269—283.
252. Иванов В. П., Савченко В. И., Татауров В. Л. и др.//Докл. АН СССР.—1979.—Т. 249, № 3.—С. 642—646.
253. Falconer J. L., Wentrek P. R., Wise H.//J. Catal.—1976.—V. 45, N 2.—P. 248—255.
254. Cambell C. T., Shi S.-K., White J. M.//J. Phys. Chem.—1979.—V. 83, N 17.—P. 2255—2259.
255. Madey T. E., Engelhardt H. A., Menzel D.//Surf. Sci.—1975.—V. 48, N 2.—P. 304—328.
256. Reed P. D., Comrie C. M., Lambert R. M.//Surf. Sci.—1977.—V. 64, N 2.—P. 603—616.
257. Дадаян К. А., Бореков Г. К., Савченко В. И. и др.//Докл. АН СССР.—1978.—Т. 239, № 2.—С. 356—359.
258. Kalinkin A. V., Boreskov G. K., Savchenko V. I., Dadayan K. A.//React. Kinet. Catal. Lett.—1980.—V. 13, N 2.—P. 111—114.
259. Engel T., Ertl G.//Advances in Catalysis.—1979.—V. 28.—P. 1—78.
260. Shigeishi R. A., King D. A.//Surf. Sci.—1976.—V. 58, N 2.—P. 379—396.
261. Reed P. D., Comrie C. M., Lambert R. M.//Surf. Sci.—1976.—V. 59, N 1.—P. 33—45.
262. Castner D. G., Sexton B. A., Somorjai G. A.//Surf. Sci.—1978.—V. 71, N 3.—P. 519—540.
263. Tracy J. C., Palmberg P. W.//J. Chem. Phys.—1969.—V. 51, N 11.—P. 4852—4862.
264. Küppers J., Michel H. J.//Vacuum Sci. Technol.—1976.—V. 13.—P. 259.
265. Christmann K., Ertl G.//Z. Naturforsch.—1973.—Bd A28, N 7.—P. 1144—1148.
266. McCabe R. W., Schmidt L. D.//Surf. Sci.—1976.—V. 60, N 1.—P. 85—98.
267. Engel T., Ertl G.//J. Chem. Phys.—1978.—V. 69, N 3.—P. 1267—1281.
268. Conrad H., Ertl G., Küppers J.//Surf. Sci.—1978.—V. 76, N 2.—P. 323—342.
269. Pacia N., Cassuto A., Pentenero A., Weber B.//J. Catal.—1976.—V. 41, N 3.—P. 455—465.
270. Taylor J. L., Ibbotson D. E., Weinberg W. H.//Surf. Sci.—1979.—V. 79, N 2.—P. 349—384; J. Catal.—1980.—V. 62, N 1.—P. 1—12.
271. Boreskov G. K., Savchenko V. I.//New horizons in catalysis: Proc. of the 7th intern. congr. on catalysis. Tokyo, Amsterdam etc.—1981.—Pt. A.—P. 655—664.
272. Крылов О. В.//Кинетика и катализ.—1962.—Т. 3, № 4.—С. 502—508.
273. Бореков Г. К., Маршнев В. И.//Докл. АН СССР.—1973.—Т. 213, № 1.—С. 112—115.
274. Garner W. E., Gray T. I., Stone F. S.//Proc. Roy. Soc.—1949.—V. A197.—P. 294—314; Disc. Faraday Soc.—1950.—N 8.—P. 246—250.
275. Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F.//Proc. Roy. Soc.—1952.—A211.—P. 472—489.

276. Praliaud H., Rousseau J., Figueras F., Mathien M. V. // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. — 1970. — Т. 70, N 7/8. — P. 1053—1058.
277. Фесенко А. В., Корнейчук Г. П. // Процессы глубокого окисления: Всесоюзная конференция по кинетике каталитических реакций. Новосибирск, 1973. — С. 66—76.
278. Конь М. Я., Шведа В. А., Казанский В. Б. // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 203, № 3. — С. 624—627.
279. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. — Киев: Наук. думка. — 1977. — С. 284.
280. Roginsky S. Z., Zeldovich Ja. V. // Acta Phys. Chim., (USSR). — 1934. — V. 1, N 3/4. — P. 595—610.
281. Брунс Б. П. // Журн. физ. химии. — 1947. — Т. 21, № 9. — С. 1011—1017.
282. Kobayashi M., Kobayashi H. // J. Catal. — 1972. — V. 27, N 1. — P. 100—113.
283. Каклюка Х., Дюкари В., Тешнер С. Ж. // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, № 1. — С. 78—82.
284. Tarama K., Teranishi S., Yoshida S., Tamura N. // Proc. of the 3rd Intern. congress on catalysis. — Amsterdam etc., 1965. — V. 1. — P. 282—293.
285. Hauffe K., Wolkenstein Th. // Symposium on Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis of Semiconductors. — Berlin: Walter de Gruyter Co, 1969.
286. Кейер Н. П., Рогинский С. З., Сазонова И. С. // Докл. АН СССР. — 1956. — Т. 106, № 5. — С. 859—861.
287. Кейер Н. П., Чижикова Г. И. // Докл. АН СССР. — 1958. — Т. 120, № 4. — С. 830—833.
288. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1979. — 234 с.
289. Gorodetskii V. V., Nieuwenhuys B. E. // Surf. Sci. — 1981. — V. 105, N 1. — P. 299—312.
290. Боресков Г. К., Бобров Н. Н., Максимов Н. Г. и др. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 201, № 4. — С. 887—891.
291. Ионе К. Г., Кузнецов П. Н., Романников В. Н., Ключева Н. В. // Применение цеолитов в катализе. — Новосибирск, 1977. — С. 81—103.
292. Somorjai G. A. Principles of Surface Chemistry. — Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1972. — 283 P.
293. Савченко В. И. // Механизм катализа. Ч. 2. Методы исследования каталитических реакций. — Новосибирск: Наука, 1984. — С. 126—142.
294. Zhdan P. A., Boreskov G. K., Egelhoff W. F., Weinberg W. H. // Surf. Sci. — 1976. — V. 61, N 2. — P. 377—390.
295. Митташ и Тейс. От Дэви и Деберейнера до Дикона. Пятьдесят лет в области гетерогенного катализа. — Харьков, 1934. — 232 с.
296. Anderson R. B., Stein K. C., Feenan J. J., Hofer L. J. E. // Ind. Eng. Chem. — 1961. — V. 53, N 10. — P. 809—812.
297. Kainz G., Horwatsch H. // Microchim. acta. — 1962. — P. 7—15.
298. Firth J. G., Holland H. B. // Trans. Faraday Soc. — 1963. — V. 65, N 4. — P. 1121—1127.
299. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. — Киев: Наук. думка, 1978. — С. 42.
300. Соколовский В. Д. Исследование механизма гетерогенного каталитического окисления и поиск катализаторов для новых реакций селективных окислительных превращений низших парафинов: Дис. ... докт. хим. наук. — Новосибирск, 1980. — 442 с.
301. Patterson W. R., Kemball C. // J. Catal. — 1969. — V. 2, N6. — P. 465—478.
302. Reyeeson L., Swaringen A. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1928. — V. 50. — P. 2872.
303. Kemball C., Patterson W. R. // Proc. Roy. Soc. — 1962. — V. A270, N 1341. — P. 219—231.
304. Андрушкевич Т. В., Поповский В. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 6, № 5. — С. 860—863.
305. Аншиц А. Г., Соколовский В. Д., Боресков Г. К. и др. // Кинетика и катализ. — 1975. — Т. 16, № 1. — С. 95—102.
306. Anshiz A. G., Sokolovskii V. D., Boreskov G. K., Boronin A. I. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1977. — V. 7, N 1. — P. 87—92.
307. Stein K. C., Feenan J. J., Thompson G. P. e. a. // Ind. Eng. Chem. — 1960. — V. 52, N 8. — P. 671—674.
308. Moro-Oka Y., Morikawa Y., Ozaki A. // J. Catal. — 1967. — V. 7, N 1. — P. 23—32.
309. Accomazzo M. A., Nobe K. // Ind. Eng. Chem. Process Res. and Develop. — 1965. — V. 4. — P. 425—430.
310. Поповский В. В. // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 5. — С. 1190—1203.

311. Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И., Гончарук В. В.//Теорет. и эксперим. химия.— 1967.— Т. 3, № 6.— С. 830—835.
312. Bielanski A., Haber J.//Catal. Rev.— 1979.— V. 19, N 1.— P. 1—41.
313. Moro-Oka Y., Ozaki A.//J. Catal.— 1966.— V. 5, N 1.— P. 116—124.
314. Peregrine Phillips. United Kingdom Pat. 6091(1831).
315. Боресков Г. К., Чесалова В. С.//Докл. АН СССР.— 1952.— Т. 85.— С. 378—379.
316. Bodenstein M., Fink F.//Phys. Chem.— 1907.— Bd 60.— P. 1.
317. Taylor G. B., Lehnner S.//Z. Phys. Chem., Bodenstein—Festband.— 1931.— P. 30.
318. Ueyhara O., Watson K. M.//Ind. Eng. Chem.— 1943.— V. 35.— P. 541.
319. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты.— М.; Л.: Госхимиздат.— 1954.— 348 с.
320. Neumann V., Goebel E.//Z. Elektrochem.— 1928.— Bd 34.— P. 734.
321. Ададуров И. Е., Апанасенко М. В., Орлова Л. М., Рябченко А. И.//Журн. прикл. химии.— 1934.— Т. 7, № 8.— С. 1355—1362; Журн. физ. химии.— 1936.— Т. 7, № 1.— С. 45.
322. А. с. 691185 СССР, МКИ В 01 23/82; В 01 21/04. Катализатор для очистки газа от сернистого ангидрида/И. П. Мухленов, В. И. Дерюжкина, Е. А. Власов и др. (СССР).— № 2516554/23—04; Опубл. 15.10.79. Бюл. № 38.
323. Boreskov G. K.//Ann. Genie chim.— 1968.— Т. 3.— P. 221—231.
324. Базарова Ж. Г., Боресков Г. К., Кефели Л. М., и др.//Докл. АН СССР.— 1968.— Т. 180, № 5.— С. 1132—1134.
325. Базарова Ж. Г., Боресков Г. К., Иванов А. А. и др.//Кинетика и катализ.— 1971.— Т. 12, № 4.— С. 948—952.
326. Милисавлевич Б. С., Иванов А. А., Полякова Г. М., Сержантов В. В.//Кинетика и катализ.— 1975.— Т. 16, № 1.— С. 103—107.
327. Villadsen J., Livbjerg H.//Catal. Rev.— 1978.— V. 17, N 2.— P. 203—272.
328. Боресков Г. К.//Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе.— Новосибирск, 1970.— С. 5—15.
329. Иванов А. А., Боресков Г. К., Бесков В. С.//Там же.— С. 205—213.
330. Mars P., Maessen J. G. H.//Proceedings of the 3rd International congress on catalysis. Amsterdam, 1964. Amsterdam.— 1965.— V. 1.— P. 266—281.
331. Happel J., Hnatow M. A., Rodriguez A., Oki S.//AIChE Symp. Ser.— 1972.— V. 68, N 126.— P. 155—159.
332. Боресков Г. К., Полякова Г. М., Иванов А. А., Мاستихин В. М.//Докл. АН СССР.— 1973.— Т. 210, № 3.— С. 626—629.
333. Боресков Г. К., Соколова Т. И.//Журн. хим. пром-сти.— 1937.— Т. 14, № 17/18.— С. 1241—1250.
334. Calderbank P. H.//Chem. Eng. Progress.— 1953.— V. 49.— P. 585.
335. Eklund R. B. The rate of Oxidation of sulfur dioxide with a commercial vanadium catalyst.— Stockholm, 1956.
336. Рзаев П. Б., Ройтер В. А., Корнейчук Г. П.//Укр. хим. журн.— 1960.— Т. 26, № 2.— С. 161—167.
337. Davidson B., Thodos G.//AIChE J.— 1964.— V. 10, N 4.— P. 568—573.
338. Боресков Г. К., Буянов Р. А., Иванов А. А.//Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 1.— С. 153—159.
339. Иванов А. А., Боресков Г. К., Буянов Р. А. и др.//Кинетика и катализ.— 1968.— Т. 9, № 3.— С. 560—564.
340. Боресков Г. К.//Журн. физ. химии.— 1945.— Т. 19, № 1.— С. 92—95.
341. Оданак Х.//Кинетика и катализ.— 1966.— Т. 7, № 3.— С. 571.
342. Horiuti J.//Ann. N. Y. Acad. Sci.— 1973.— V. 213.— P. 5—30.
343. Mezaki R., Kadlec B.//J. Catal.— 1972.— V. 25, N 3.— P. 454—459.
344. Happel J.//Oxid. Commun.— 1979.— V. 1, N 1.— P. 15—21.
345. Boreskov G. K., Ivanov A. A., Balzhinimaev B. S., Karnatovskaya L. M.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1980.— V. 14, N 1.— P. 25—29.
346. Боресков Г. К.//Гетерогенный катализ в химической промышленности.— М.: Госхимиздат, 1955.— С. 5—28.
347. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1980.— Т. 21, № 1.— С. 5—16.
348. Маршинева В. И., Боресков Г. К., Панкратова Г. А., Соломенников А. А.//Кинетика и катализ.— 1982.— Т. 23, № 6.— С. 1349—1357.

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА СОСТОЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

1. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОСТЬЮ И ЭНЕРГИЯМИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ В ПРЯМОМ И ОБРАТНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ

[Журн. физ. химии. — 1945. — Т. 19, вып. 1—2. — С. 92—95]

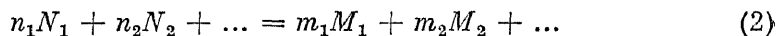
При обработке результатов кинетических измерений и расчетов аппаратов для проведения обратимых реакций весьма существенно знать соотношение между энергиями активации и показателями в кинетических уравнениях для прямой и обратной реакций.

Известное соотношение

$$E_2 - E_1 = Q, \quad (1)$$

где E_2 — энергия активации обратной реакции; E_1 — энергия активации прямой реакции; Q — теплота реакции, оставляет открытым вопрос о том, теплоту реакции какого числа реагирующих частиц надо подставлять в уравнение (1).

Рассмотрим реакцию, выражаемую стехиометрическим уравнением



Условия равновесия этой реакции могут быть записаны в форме

$$K = \frac{[M_1]^{\frac{m_1}{n_1}} \cdot [M_2]^{\frac{m_2}{n_1}} \dots}{[N_1] \cdot [N_2]^{\frac{n_2}{n_1}} \dots} \quad (3)$$

Зависимость константы равновесия K от температуры определяется уравнением

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}. \quad (4)$$

Здесь Q — теплота превращения одного моля вещества N_1 , по реакции (2).

В интегральной форме

$$K = K_0 e^{\frac{Q}{RT}}. \quad (5)$$

В ограниченном интервале изменения температуры можно считать K_0 не зависящими от температуры и вместо Q подставлять среднее значение теплоты превращения одного моля вещества N_1 , по реакции (2).

Скорость реакции, принимая степенную зависимость от концентрации выражается уравнением

$$-\frac{d[N_1]}{d\tau} = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} [N_1]^{n'_1} [N_2]^{n'_2} \dots [M_1]^{m'_1} [M_2]^{m'_2} \dots - \\ - k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}} [N_1]^{n''_1} [N_2]^{n''_2} \dots [M_1]^{m''_1} [M_2]^{m''_2} \dots, \quad (6)$$

здесь τ — время; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; K_1^0, K_2^0 — не зависящие от температуры части констант скорости; $n'_1, n'_2 \dots m'_1, m'_2 \dots n''_1, n''_2 \dots m''_1, m''_2 \dots$ — кинетические коэффициенты, не зависящие от концентрации и температуры. Они могут быть как положительными, так и отрицательными, целыми или дробными.

Допустим, что форма кинетического уравнения не меняется при приближении к состоянию равновесия. Для этого необходимо, чтобы в исследуемом интервале изменения концентрации и температуры скорость реакции не лимитировалась диффузионными процессами, отклонениями от нормального Максвелл — Больцмановского распределения энергии или аналогичными явлениями, исчезающими при приближении к состоянию равновесия. В случае сложных реакций, кроме того, необходимо, чтобы одна и та же стадия оставалась лимитирующей вплоть до достижения равновесия.

При соблюдении этих условий получаем из (6) для состояния равновесия:

$$\frac{k_1^0}{k_2^0} e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} = \frac{[M_1]^{m''_1 - m'_1} [M_2]^{m''_2 - m'_2} \dots}{[N_1]^{n'_1 - n''_1} [N_2]^{n'_2 - n''_2} \dots}. \quad (7)$$

Сравнивая (7) с (3) и (5), находим

$$\frac{m''_1 - m'_1}{m_1/n_1} = \frac{m''_2 - m'_2}{m_2/n_2} = \dots = n'_1 - n''_1 = \frac{n'_2 - n''_2}{n_2/n_1} = \dots = \frac{E_2 - E_1}{Q} = \nu. \quad (8)$$

В случае простых реакций энергии активации E_1 и E_2 представляют собой избыточные энергии активного комплекса по сравнению с исходными и конечными веществами и соответственно этому ν равно числу частиц вещества N_1 , участвующих в образовании активного комплекса. Величина ν характеризует, следовательно, молекулярность данной реакции относительно вещества N_1 .

Предположим, что рассматриваемая реакция (2) является сложной, состоящей из ряда этапов, и лимитирующей является стадия

$$\sum n_i^{\text{II}} N_i + \sum r_i R_i = \sum s_i S_i + \sum m_i^{\text{II}} M_i, \quad (9)$$

сопровождающаяся тепловым эффектом Q_{II} . Здесь R_i и S_i — промежуточные соединения.

Суммарное стехиометрическое уравнение всех стадий до лимитирующей:

$$\sum n_i^{\text{I}} N_i = \sum r_i R_i + \sum m_i^{\text{I}} M_i. \quad (10)$$

Тепловой эффект этих стадий

$$Q^{\text{I}} = \sum n_i^{\text{I}} E_{N_i} - \sum r_i E_{R_i} - \sum m_i^{\text{I}} E_{M_i}.$$

Здесь E — средние молярные энергии соответствующих веществ.

Из условия, что форма кинетических уравнений не меняется при приближении к состоянию равновесия, следует, что на всех стадиях кроме лимитирующей достигаются концентрации, близкие к равновесным. Поэтому

$$\frac{\prod_i [R_i]^{r_i} \prod_i [M_i]^{m_i^I}}{\prod_i [N_i]^{n_i^I}} = K^I = K_0^I e^{\frac{Q^I}{RT}}. \quad (11)$$

Скорость лимитирующей стадии в прямом направлении

$$\begin{aligned} -\frac{d[N_i]}{d\tau} &= k_0' e^{-\frac{E_1}{RT}} \prod_i [N_i]^{n_i^{II}} \prod_i [R_i]^{r_i} = k_0' K_0^I e^{-\frac{E_1 - Q}{RT}} \prod_i [N_i]^{n_i^I + n_i^{II}} \prod_i [M_i]^{-m_i^I} = \\ &= k_0' K_0^I e^{-\frac{E^* - \sum (n_i^I + n_i^{II}) E_{N_i} + \sum m_i^I E_{M_i}}{RT}} \prod_i [N_i]^{n_i^I + n_i^{II}} \prod_i [M_i]^{-m_i^I} = \\ &= k_0' K_0^I e^{-\frac{E_1'}{RT}} \prod_i [N_i]^{n_i^I} \prod_i [M_i]^{m_i^I}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $E_i = E^* - \sum n_i^{II} E_{N_i} - \sum r_i E_n$ — энергия активации лимитирующей стадии в прямом направлении; E^* — энергия активного комплекса; E_1' — кажущаяся энергия активации реакции 2) в прямом направлении.

Суммарное стехиометрическое уравнение всех стадий после лимитирующей

$$\sum s_i S_i + \sum n_i^{III} N_i = \sum m_i^{III} M_i. \quad (13)$$

Тепловой эффект этих стадий

$$Q^{III} = \sum s_i E_{S_i} + \sum n_i^{III} E_{N_i} - \sum m_i^{III} E_{M_i}.$$

Принимая концентрации близкими к равновесным, находим

$$\frac{\prod_i [M_i]^{m_i^{III}}}{\prod_i [S_i]^{s_i} \prod_i [N_i]^{n_i^{III}}} = K^{III} = K_0^{III} e^{\frac{Q^{III}}{RT}}. \quad (14)$$

Скорость лимитирующей стадии в обратном направлении:

$$\begin{aligned} \frac{d[N_i]}{d\tau} &= k_0'' e^{-\frac{E_1}{RT}} \prod_i [S_i]^{s_i} \prod_i [M_i]^{m_i^{II}} = \frac{k_0'' e^{-\frac{E_2 + Q^{III}}{RT}}}{k_0^{III}} \prod_i [M_i]^{m_i^{II} + m_i^{III}} [N_i]^{-n_i^{III}} = \\ &= \frac{k_0''}{K_0^{III}} e^{-\frac{E^* - \sum (m_i^{II} + m_i^{III}) E_{M_i} + \sum n_i^{III} E_{N_i}}{RT}} \prod_i [M_i]^{m_i^{II} + m_i^{III}} \prod_i [N_i]^{-n_i^{III}} = \\ &= \frac{k_0''}{k_0^{III}} e^{-\frac{E_2'}{RT}} \prod_i [M_i]^{m_i^{II}} \prod_i [N_i]^{n_i^{II}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь $E_2 = E^* - \sum s_i E_{Si} - \sum m_i^{\text{II}} E_{M_i}$ — энергия активации лимитирующей стадии в обратном направлении; E_2' — кажущаяся энергия активации реакции (2) в обратном направлении.

В состоянии равновесия

$$\frac{\prod_i [M_i]^{m_i'' - m_i'}}{\prod_i [N_i]^{n_i' - n_i''}} = K_0 e^{\frac{E_2' - E_1'}{RT}} = \frac{\prod_i [M_i]^{m_i^{\text{I}} + m_i^{\text{II}} + m_i^{\text{III}}}}{\prod_i [N_i]^{n_i^{\text{I}} + n_i^{\text{II}} + n_i^{\text{III}}}} =$$

$$= K_0 e^{\frac{\sum (n_i^{\text{I}} + n_i^{\text{II}} + n_i^{\text{III}}) E_{N_i} - \sum (m_i^{\text{I}} + m_i^{\text{II}} + m_i^{\text{III}}) E_{M_i}}{RT}}. \quad (16)$$

Суммируя стехиометрические уравнения всех стадий, получаем

$$n_i^{\text{I}} + n_i^{\text{II}} + n_i^{\text{III}} = n_i; \quad m_i^{\text{I}} + m_i^{\text{II}} + m_i^{\text{III}} = m_i;$$

$$\sum (n_i^{\text{I}} + n_i^{\text{II}} + n_i^{\text{III}}) E_{N_i} - \sum (m_i^{\text{I}} + m_i^{\text{II}} + m_i^{\text{III}}) E_{M_i} = n_i Q.$$

Отсюда непосредственно вытекают соотношения (8), причем $\nu = n_1$.

Таким образом, в случае сложных реакций ν равно числу частиц вещества N_1 , вступающих в реакцию при превращении одного активного комплекса. Величину ν можно, следовательно, рассматривать как кажущуюся молекулярность данной реакции относительно вещества N_1 .

Аналогичный результат нетрудно получить и для поверхностных реакций, если принять степенную зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Таким образом, для перехода от величин кажущейся энергии активации и показателей в кинетическом уравнении прямой реакции к соответствующим величинам обратной реакции и наоборот необходимо знание кажущейся молекулярности реакции.

С другой стороны, зная кажущиеся энергии активации или кинетические коэффициенты, можно сделать определенные выводы о составе активного комплекса, а следовательно, и о механизме реакции.

Так, например, для окисления SO_2 на платине Тейлор и Леннер нашли кажущуюся энергию активации прямой реакции равной 17 000 кал/моль, а обратной — 40 000 кал/моль. Теплота окисления одного моля SO_2 в соответствующем температурном интервале равна 22 700 кал/моль. Отсюда следует, что для данного процесса $\nu_{\text{SO}_2} = 1$, т. е. превращение одного активного комплекса приводит к окислению или образованию только одной молекулы. В случае окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе Темкин [2] истолковал кинетические результаты автора и Соколовой [3] на основе предположения, что скорость реакции лимитируется скоростью активированной адсорбции кислорода. Аналогичное истолкование допускает кинетика этой реакции на окиси железа [4]. Однако перенос этого предположения на случай протекания реакции на платине был бы неправилен, так как тогда ν_{SO_2} должна бы равняться 2, а не 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bodenstein-Festband//Z. Phys. Chem. 1931.— 30 P.
2. Темкин М. И.//Журн. физ. химии.— 1941.— Т. 15, № 3.— С. 296—332.
3. Боресков Г. К., Соколова Т. И.//Журн. хим. пром-сти, 1937.— Т. 14, № 17/18.— С. 1241—1250.
4. Боресков Г. К., Соколова Т. И.//Журн. физ. химии.— 1944.— Т. 18, № 3/4.— С. 87—101.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТАЛИЗАТОРА И РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

[Журн. физ. химии.— 1958.— Т. 32, № 12.— С. 2739—2746]

Взаимодействие катализатора и реакционной системы обычно рассматривается одностороннее, как воздействие катализатора на систему, тогда как воздействием реакционной системы на катализатор пренебрегают.

Недостаточность такого подхода уже отмечалась с разных точек зрения рядом исследователей [1—7]. Важно подчеркнуть, что изменения свойств катализатора под воздействием реакционной системы отнюдь не является редким исключением: наоборот, это воздействие всегда имеет место, часто проявляется очень резко, и без его учета нельзя правильно интерпретировать экспериментальные факты и построить теорию каталитического действия.

ВОЗМОЖНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИИ

Наблюдаемые изменения химического состава катализаторов в процессе реакции можно разбить на три группы:

- 1) изменения химического состава, приводящие к фазовому превращению активного компонента катализатора;
- 2) изменения объемного состава катализатора, не сопровождающиеся фазовыми превращениями;
- 3) изменения состава поверхностного слоя катализатора.

Фазовые превращения каталитически активного компонента в результате воздействия реакционной смеси приводят обычно к резкому изменению каталитической активности. Благодаря этому они легко обнаруживаются и учитываются при исследовании катализаторов. Эти превращения довольно широко распространены и имеют большое значение для подбора катализаторов. Так, например, активность многих металлов в отношении реакций окисления ограничивается их превращением в окисел; нижняя температурная граница каталитической активности некоторых окислов в отношении окисления двуокиси серы определяется их фазовым превращением в каталитически неактивные сульфаты и т. п.

Более общее значение имеют изменения состава твердого катализатора без фазового превращения. В определенной степени такие изменения всегда имеют место, но влияние их на каталитическую активность проявляется менее отчетливо и обычно не учитывается. Между тем это влияние часто оказывается весьма существенным.

Под воздействием реакционной системы может меняться соотношение компонентов, входящих в состав катализатора, произойти растворение новых компонентов или частичное и даже полное удаление старых. Эти изменения состава могут распространяться на весь объем твердого катализатора.

Ряд наблюдений указывает, однако, на возможность изменения состава только в поверхностном слое на определенную глубину. Так, Р. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн [8] нашли, что при нагревании платины в атмосфере кислорода имеет место поглощение кислорода в количестве до 300 мономолекулярных слоев; М. И. Темкин и Н. В. Кулькова [9] при измерении сорбции кислорода серебром наблюдали поглощение, превышающее в 5 раз количество, отвечающее образованию мономолекулярного слоя. Аналогичные результаты были получены Биком [10] для сорбции водорода на никеле.

В случае воздействия сложных молекул возможно связывание твердым катализатором лишь отдельных составных частей этих молекул.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Действие твердых катализаторов проявляется в открытии для реакции нового пути в результате промежуточного поверхностного взаимодействия с реагирующими веществами. Хотя стадии каталитического процесса осуществляются на поверхности твердого катализатора, скорость их определяется не только поверхностным, но и глубинным составом твердого тела вследствие того, что все атомы твердого тела связаны между собой.

Этот вывод становится особенно наглядным, если учесть, что поверхностное взаимодействие связано с электронными (реже протонными) переходами, т. е. с переходом электрона катализатора к реагирующей молекуле или обратным переходом электрона от молекулы к катализатору.

Теория твердого тела показывает, что концентрация у поверхности образований (свободных электронов или дырок), способных отдавать или принимать электроны, и соответствующие уровни энергии электронов зависят от химического состава, электронной структуры всего твердого тела. В отдельных случаях могут быть установлены и количественные связи между этими величинами.

Рассмотрим в качестве примера, иллюстрирующего это положение, окисные катализаторы реакций окисления, т. е. реакций, связанных с переходом атомов кислорода от одной молекулы к другой, например, взаимодействие с молекулярным кислородом, конверсию окиси углерода с водяным паром, кислородный изотопный обмен и т. п.

Наибольшей каталитической активностью в отношении этих реакций обладают окислы переходных металлов, сравнительно легко меняющих свою валентность, т. е. заряд катиона в решетке окисла.

Так, например, в окисле никеля NiO, который приближенно можно рассматривать как ионную решетку, состоящую из O^{2-} и Ni^{2+} , двухзарядный ион никеля может переходить в трехзарядный



Этот процесс при протекании слева направо связан со значительной затратой энергии, и концентрация ионов Ni^{3+} и свободных электронов

в чистой закиси никеля очень мала. Но если окисел никеля находится в условиях, при которых он может связывать избыточный кислород, то электроны, образующиеся по реакции (1), связываются с кислородом в ионы O^{2-} . В результате при сохранении равновесия (1) возрастает концентрация Ni^{3+} и уменьшается концентрация свободных электронов. Чем больше нарушается стехиометрия в результате связывания избыточного кислорода, тем выше концентрация ионов Ni^{3+} . Уровень химического потенциала электронов при этом понижается. В соответствии с этим облегчаются процессы, связанные с поглощением электронов, и затрудняются связанные с отдачей электронов.

Сходная зависимость наблюдается и для ряда других окислов (Cu_2O , Cr_2O_3 и т. д.), у которых наличие избыточного кислорода увеличивает концентрацию ионов металла с повышенным положительным зарядом.

Противоположным образом в отношении направления изменения заряда, но совершенно аналогично по существу, ведут себя окислы, катион которых обладает значительным сродством к электрону (V_2O_5 , ZnO , Fe_2O_3 и т. п.). Образование катионов с пониженным зарядом приводит к уменьшению содержания кислорода по сравнению со стехиометрическим, возникновению электронной проводимости и повышению уровня химического потенциала электронов. В этих окислах уменьшение содержания кислорода облегчает процессы, связанные с отдачей электронов, и затрудняет процессы захвата электронов. Для большинства окислов обеих групп вариация содержания кислорода приводит к очень значительным изменениям электронной структуры. Эти изменения электронной структуры должны оказывать резкое влияние на каталитическую активность окислов в отношении реакций окисления.

При протекании реакций окисления промежуточное взаимодействие кислорода с катализатором может приводить к образованию атомов или различных ионов O_2^- , O^- , O^{2-} и др.

Акцептор кислорода также может вступать в реакцию, предварительно связываясь с катализатором. Существенно, что при всех этих промежуточных взаимодействиях имеют место электронные переходы. Так, процессы связывания кислорода сопровождаются переходом электрона из окисла к сорбируемому кислороду, взаимодействие адсорбированного кислорода с акцептором кислорода — возвращением электрона катализатору.

В зависимости от того, с процессом отдачи или приобретения электрона катализатором связан лимитирующий этап реакции окисления, увеличение содержания кислорода может приводить к снижению или росту каталитической активности.

Таким образом, изменение состава твердого тела под воздействием реакционной системы может весьма существенно сказываться на его каталитических свойствах. Этот вывод подтверждается многими экспериментальными данными. Так, установлено, что каталитическая активность окиси цинка в отношении реакции дегидрирования метилового спирта возрастает по мере восстановления катализатора реакционной смесью.

На рис. 1 приведена зависимость удельной каталитической активности окиси цинка, полученной окислением металлического цинка в электрической дуге, от температуры восстановления, по данным К. И. Матвеева и автора [11]. Следует подчеркнуть, что восстановление не приводит к образованию фазы металлического цинка, а ограничивается лишь уменьшением соотношения между кислородом и цинком в катализаторе. Удельная каталитическая активность возрастает при этом в 500 раз.

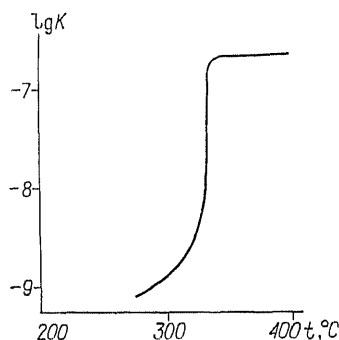


Рис. 1. Каталитическая активность окиси цинка при 280°C в отношении реакции разложения метанола в зависимости от температуры предварительного восстановления.

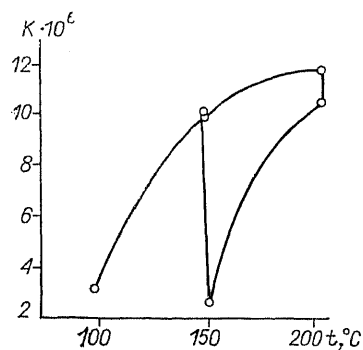


Рис. 2. Каталитическая активность окисла никеля в отношении реакции окисления водорода.

Аналогичный результат получили Хеккельсберг, Кларк и Байли [12] в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде. Образец окиси цинка, обработанный водородом при 400°C, в 100 раз более активен, чем обработанный кислородом.

Существенно зависит от содержания кислорода также и каталитическая активность окислов никеля. На рис. 2 представлены результаты исследования В. В. Поповским и автором каталитической активности образца закиси никеля, предварительно прогретого в атмосфере кислорода при 400°C, в отношении реакции окисления водорода. При малых концентрациях водорода результаты измерения скорости реакции хорошо воспроизводятся как при повышении, так и при снижении температуры в интервале от 20 до 200°C. При повышении концентрации водорода при 200°C происходит медленное необратимое снижение активности, сохраняющееся и при более низких температурах. Тренировка в вакууме при 400°C не меняет активности.

Прогрев в атмосфере кислорода в течение 2 ч при 400° восстанавливает первоначальную активность. Очевидно, при 200° водород реакционной смеси удаляет часть кислорода из решетки окисла никеля, что и приводит к снижению активности.

Аналогичные результаты получили Грэй и Дерби [13]. Они указывали, что обработка пленки окисла никеля кислородом при 300°C повышает активность в 3 раза по сравнению с обработкой в вакууме, восстановление же окисью углерода снижает активность в 10 раз. Изменение каталитической активности окислов никеля в результате уменьшения содержания кислорода наблюдал также Парравано [14] при каталитическом окислении окиси углерода.

Как видно из рис. 3, содержание кислорода в окисле существенно влияет и на скорость изотопного обмена кислорода окисла с молекулярным кислородом.

При окислении ортоксидола на пятиокиси ванадия Саймард, Стейгер, Арнотт и Сигл [15] наблюдали изменения состава катализатора и его активности под воздействием реакционной смеси. В широких пределах меняются состав и каталитическая активность в отношении окисления

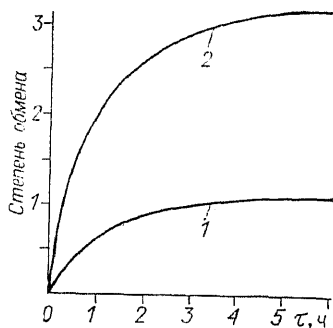


Рис. 3. Скорость изотопного обмена кислорода окисла никеля с молекулярным кислородом при 250°С в зависимости от условий предварительной обработки по данным В. В. Поповского и автора.

1 — образец обрабатывался в вакууме в течение 8 ч при 400°С; 2 — после тренировки в вакууме обработан кислородом при 400°С в течение 2 ч.

двуокиси серы, ванадиевых катализаторов, промотированных сульфатом калия [16].

Значительное снижение каталитической активности в результате уменьшения содержания кислорода наблюдается и в случае двуокиси марганца в первый период работы в качестве катализатора окисления окиси углерода [1].

Как видно из приведенных примеров, изменение состава и каталитической активности окисных катализаторов под воздействием реакционной смеси распространено очень широко. К сожалению, при каталитических исследованиях не всегда контролируется изменение состава катализатора в процессе работы, и наблюдаемые изменения активности часто ошибочно приписываются влиянию других факторов.

Описанные явления не ограничиваются окисными катализаторами. Совершенно аналогичное влияние изменения соотношения компонентов на удельную каталитическую активность наблюдается и для сульфидных катализаторов и других бинарных соединений.

Влияние реакционной смеси на каталитическую активность наблюдается и в случае металлов.

Так, при катализе взаимодействия кислорода с водородом при значительном избытке последнего предварительная обработка платинового катализатора кислородом приводит к снижению каталитической активности, снятие же кислорода в результате предварительной обработки водородом при 500°С повышает каталитическую активность [17].

Аналогичные явления имеют место и для других реакций. Так, М. И. Темкин [20], В. М. Пыжев [20] и Такайши [7] указывают, что расстворение азота в железных катализаторах синтеза аммиака может существенно сказываться на их удельной каталитической активности.

Воздействие реакционной системы на свойства твердых катализаторов не ограничивается реакциями окисления и восстановления, при которых промежуточное поверхностное взаимодействие связано с электронными переходами. Весьма существенно это взаимодействие и для реакций кислотно-основного катализа, при которых промежуточное взаимодействие сопровождается протонными переходами. В частном случае квазигетерогенного катализа кислотами, нанесенными на поверхность твердых пористых носителей, состав реакционной смеси, содержание в ней водяных паров, определяют стационарную концентрацию кислоты на поверхности катализатора, а следовательно, и его каталитические свойства. Менее отчетливо, но по существу совершенно так же проявляется воздействие реакционной смеси в случае истинных твердых катализаторов кислотно-основного действия — алюмосиликатов [18], окисновольфрам-

вых катализаторов, окиси алюминия [19] и т. п. И для этих катализаторов стационарное содержание воды, зависящее от состава реакционной смеси определяет кислотные и каталитические свойства.

Сложнее обстоит дело в случае вольфрамовых катализаторов. Высокой каталитической активностью в отношении реакции кислотного катализа, в частности гидратации олефинов и дегидратации спиртов, обладают гидратированные окислы вольфрама, содержащие кислорода меньше, чем это отвечает трехокиси вольфрама. При этом максимальная кислотность, а следовательно, и каталитическая активность достигаются при вполне определенной степени восстановления трехокиси вольфрама. При гидратации олефинов наряду с процессом кислотного катализа имеют место реакции окисления катализатора водяным паром и восстановление его продуктами реакции. Это воздействие реакционной смеси на катализатор может изменять степень восстановления окислов вольфрама и приводить к стационарному составу катализатора, отличающемуся от оптимального.

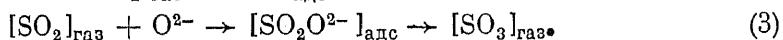
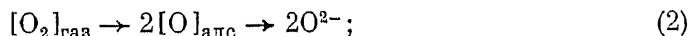
СТАЦИОНАРНЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИЗА

Под воздействием реакционной системы состав катализатора может изменяться, приближаясь с большей или меньшей скоростью к некоторой постоянной, стационарной величине, зависящей от состава реакционной смеси.

Если реакционная система находится в состоянии равновесия, то стационарный состав катализатора однозначно определяется условиями равновесия с любым из компонентов реакционной смеси. В общем случае, когда равновесие катализируемой реакции не достигнуто, стационарный состав катализатора может меняться в определенных пределах в зависимости от соотношения скоростей процессов взаимодействия катализатора с отдельными компонентами реакционной системы.

Рассмотрим в качестве примера изменение состава окисного катализатора в условиях протекания какой-либо реакции окисления. В этом случае реакционная система включает донор кислорода (например, O_2) и акцептор кислорода (например, SO_2). Равновесные составы катализатора по отношению к давлениям кислорода и двуокиси серы будут, вообще говоря, существенно отличаться и совпадут только при достижении реакционной системой состояния равновесия.

Стационарный состав катализатора будет поэтому определяться кинетическими факторами — соотношением скоростей образования ионов O^{2-} из донора кислорода и расходования их в результате реакции с акцептором кислорода. В рассматриваемом случае это взаимодействие может осуществляться, например, по следующим схемам:



Следует подчеркнуть, что эти процессы взаимодействия донора и акцептора кислорода с катализатором, приводящие к изменению его объемного состава, могут не совпадать с промежуточными стадиями катализируемой реакции окисления.

Если процессы (2) взаимодействия с кислородом протекают значительно быстрее процессов (3) взаимодействия с акцептором кислорода,

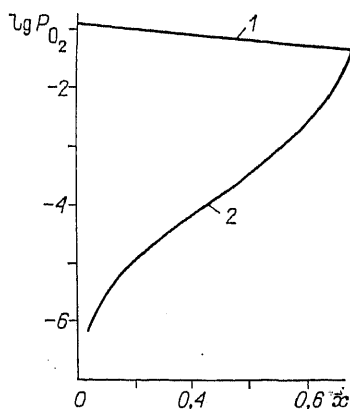


Рис. 4. Пределы возможного изменения стационарного состава катализатора в случае окисления двуокиси серы при 475°C и содержании в исходной смеси 7% SO₂ и 11% O₂.

то стационарный состав катализатора близок к равновесному по отношению к давлению кислорода в реакционной смеси. При противоположном соотношении скоростей, стационарный состав катализатора будет соответствовать равновесному по отношению к давлению акцептора кислорода. Так, при окислении двуокиси серы стационарный состав катализатора будет в этом случае близок к равновесному по отношению к некоторому фиктивному давлению кислорода, определенному соотношением

$$P'_{O_2} = \frac{P_{SO_3}^2}{K_p^2 P_{SO_2}^2}.$$

Здесь P_{SO_2} и P_{SO_3} — давления SO₂ и SO₃ в реакционной смеси; K_p — константа равновесия реакции окисления двуокиси серы.

На рис. 4 показаны пределы возможного изменения стационарного состава катализатора в случае окисления двуокиси серы при 475°C и содержании в исходной смеси 7% SO₂ и 11% O₂. По оси абсцисс отложена степень окисления двуокиси серы

$$x = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}},$$

а по оси ординат — логарифм летучести кислорода катализатора, характеризующей его состав. Кривая 1 соответствует случаю, когда скорость процессов (2) значительно превышает скорость процессов (3); кривая 2 соответствует обратному соотношению скоростей. Существенно, что в области малых степеней превращения интервал возможных вариаций стационарного состава катализатора очень велик, соответствует изменению летучести кислорода на несколько порядков. С ростом степени превращения этот интервал суживается и при равновесной степени превращения летучесть кислорода катализатора равна парциальному давлению кислорода реакционной смеси независимо от соотношения скоростей процессов (2) и (3).

Для характеристики стационарного состава катализатора Такаиши [7] предложил термин «виртуальная атмосфера». В применении к окисным катализаторам виртуальная атмосфера равна летучести кислорода катализатора в стационарном состоянии. Следует заметить, что Такаиши неправильно полагает, что она равна летучести адсорбированного кислорода. Это было бы справедливо, если бы акцептор кислорода не вступал

во взаимодействие с кислородом решетки катализатора, но для такого ограничения, вообще говоря, нет оснований. Акцептор может реагировать с ионами кислорода решетки катализатора-оксидов со скоростью, сравнимой со скоростью образования этих ионов, и летучесть кислорода катализатора может быть поэтому меньше летучести адсорбированного кислорода.

Точно так же и в случае других катализаторов и реакций стационарный состав катализатора определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенного компонента катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами. Это соотношение зависит как от начального состава реакционной смеси, так и от степени превращения. Интересно отметить, что в соответствии с изменением степени превращения реагирующих веществ стационарный состав катализатора, а следовательно, и его каталитические свойства могут существенно меняться вдоль слоя катализатора в реакторе.

Если положение стационарного состава по отношению к равновесному определяется соотношением скоростей захвата и удаления определенного компонента катализатора, то скорость приближения к этому стационарному составу зависит от абсолютного значения скоростей этих процессов. Если они не являются промежуточными стадиями каталитической реакции, то их скорость может быть значительно меньше скорости основного процесса. Поэтому время достижения стационарного состояния может быть в определенных условиях, например при низких температурах, весьма значительным, и катализатор длительное время может сохранять свойства, отличные от отвечающих стационарному составу.

Это, по-видимому, является наиболее распространенной причиной кажущегося различия удельной каталитической активности катализаторов, приготовленных различными методами. В зависимости от условий приготовления состав катализатора, например содержание кислорода и воды в окисных катализаторах, может варьировать в определенных пределах. При испытании каталитической активности при низких температурах, когда приближение к стационарному составу происходит очень медленно, эти, обычно не контролируемые, изменения состава могут вызывать значительные различия в величине удельной каталитической активности. При более высокой температуре, когда успевает установиться стационарный состав, отвечающий условиям испытания, эти различия исчезают.

Этим же следует объяснить и часто наблюдаемый гистерезис в изменении каталитической активности при изменении температуры. Медленность установления стационарного состава приводит к тому, что в определенном интервале температур каталитическая активность существенно зависит от того, приближаются ли к температуре испытания со стороны более высокой или со стороны более низкой температуры.

Приведенные примеры, число которых можно было бы умножить, показывают, что реакционная система всегда оказывает влияние на состав и активность твердых катализаторов, и это влияние в ряде случаев проявляется весьма резко. По-видимому, вообще неправильно говорить о свойствах катализатора в отрыве от взаимодействующей с ним реакционной системы. Так, например, первоначально тождественные образцы окисных катализаторов в условиях окислительной или восстановительной среды могут стать совершенно различными по своим каталитическим и другим свойствам. Даже при осуществлении одной и той же реакции состав и активность катализатора могут существенно меняться в зави-

симости от соотношения исходных компонентов и глубины превращения.

Учет этого обстоятельства весьма существен для правильной трактовки многих явлений катализа. Так, при выявлении закономерностей подбора катализаторов для осуществления определенных реакций следует базироваться на свойствах, отвечающих не исходному составу катализатора, а тому стационарному составу, который достигается в результате воздействия на катализатор реакционной системы. Во многих случаях это позволяет ограничить область поисков активных катализаторов.

Зависимость состава и свойств катализатора от состава реакционной смеси оказывает существенное влияние и на кинетические закономерности каталитических реакций. Следует учитывать влияние состава реакционной смеси не только на число столкновений молекул реагирующих веществ на поверхности катализатора, но и на константу скорости, зависящую от состава катализатора. Значительный практический интерес представляет возможность регулирования свойств катализатора путем изменения состава реакционной смеси.

ВЫВОДЫ

1. Состав катализаторов может существенно изменяться под воздействием реакционной системы. Эти изменения, даже если они и не приводят к фазовым превращениям активного компонента катализатора, существенно сказываются на каталитической активности.

2. Стационарный состав катализатора в условиях протекания каталитической реакции лежит между составами, равновесными по отношению к реагирующим веществам, и определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенного компонента катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами.

3. Если стационарное состояние устанавливается медленно, то действительный состав катализатора, а следовательно, и его удельная каталитическая активность зависят от условий предшествующей обработки катализатора.

4. В условиях быстрого достижения стационарного состояния каталитическая активность является функцией состава реакционной смеси. Состав реакционной смеси определяет не только число столкновений молекул реагирующих веществ на поверхности катализатора, но и величину константы скорости, зависящую от состава катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брунс Б. П. Исследования в области кинетики и механизма каталитических процессов на двуокиси марганца: Дис. ... докт. хим. наук, М., 1955.
2. Куриленко А. И., Кулькова Н. В., Рыбакова Н. А., Темкин М. И. // Журн. физ. химии, 1958, Т. 32, № 4, С. 797—805.
3. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М.: Госхимиздат, 1955. — С. 5—28.
4. Boudart M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — V. 74. — P. 1531—1535.
5. Комаров В. А., Бурезова Н. С. // Учен. зап. ЛГУ. — 1957. — № 211. — С. 188—200.
6. Комаров В. А., Тимофеева Н. П. // Журн. общ. химии. — 1956. — Т. 26, № 2. — С. 393—397.
7. Takashi T. // Z. Naturforsch. — 1956. — Bd 11a. — S. 286—297.
8. Калиш Т. В., Бурштейн Р. Х. // Докл. АН СССР. — 1951. — Т. 81, № 6. — С. 1093—1096.

9. Темкин М. И., Кулькова Н. В.//Докл. АН СССР.— 1955.— Т. 105, № 5.— С. 1021—1023.
10. Beek O., Ritchie A. W., Wheeler A.//J. Colloid Sci.— 1948.— V. 3.— P. 505.
11. Матвеев К. И., Боресков Г. К.//Проблемы кинетики и катализа. Электронные явления в катализе и адсорбции.— М.— 1955.— Т. 8.— С. 165—174.
12. Heckelsberg L., Clark A., Bailey G.//J. Phys. Chem.— 1956.— V. 60.— P. 559—564.
13. Gray T. Y., Darby P. W.//J. Phys. Chem.— 1956.— V. 60.— P. 209—217.
14. Parravano G.//J. Amer. Chem. Soc.— 1953.— V. 75.— P. 1448.
15. Simard G. L., Steger J. F., Arnott R. J., Siegel L. A.//Ind. Eng. Chem.— 1955.— V. 47, N 7.— P. 1424—1430.
16. Гербурт-Гейбович Е. В., Боресков Г. К.//Журн. физ. химии.— 1956.— Т. 30, № 8.— С. 1801—1806.
17. Боресков Г. К., Спилько М. Г., Чесалова В. С.//Журн. физ. химии.— 1956.— Т. 30, № 12.— С. 2787—2793.
18. Haldeman R. G., Emmett P. H.//J. Amer. Chem. Soc.— 1956.— V. 78.— P. 2917—2929.
19. Mills G. A., Weller S., Hindin S. G., Milliken T. H.//Z. Elektrochem.— 1956.— Bd 60.— S. 823.
20. Темкин М. И., Пыжев В. М.//Журн. физ. химии.— 1939.— Т. 13, № 7.— С. 851—867.

3. ВЛИЯНИЕ СМЕЩЕНИЯ УРОВНЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОНОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ

[Докл. АН СССР.— 1959.— Т. 127, № 3.— С. 591—594]

Каталитическая активность катализаторов-полупроводников должна быть связана с уровнем химического потенциала электронов, так как положение химического потенциала непосредственно сказывается на энергии промежуточных поверхностных соединений, образование которых сопровождается электронными переходами. В соответствии с этим смещение уровня химического потенциала должно влиять на вероятность образования реагирующих веществ с катализатором, а следовательно, и на скорость реакции.

Рассмотрим в качестве простейшего примера хемосорбцию частиц А с образованием на поверхности заряженной частицы A^+ . Теплота адсорбции

$$Q = \varphi - I_A + W_{A+K}. \quad (4)$$

Здесь φ — работа выхода электрона, непосредственно определяемая положением уровня химического потенциала. Кроме электронной структуры твердого катализатора она зависит также от концентрации адсорбированного вещества. Это связано с возникновением у поверхности при адсорбции заряженных частиц объемного заряда, изменяющего φ (загиб границ зон); I_A — энергия ионизации — определяется только свойствами адсорбируемой молекулы; W_{A+K} — энергия взаимодействия образовавшегося иона A^+ с катализатором. Она определяется как свойствами адсорбируемого вещества, так и катализатора и должна, вообще говоря, зависеть от положения адсорбированной частицы на поверхности.

Рассмотрим влияние на скорость хемосорбции небольших изменений φ , связанных, например, с изменением стехиометрии или введением добавок.

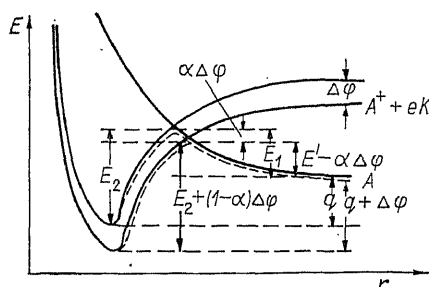


Рис. 1. Изменение энергии активации адсорбции при смещении уровня химического потенциала.

Предположим, что при этом можно пренебречь изменением W_{A+K} . Кроме того, будем считать поверхность однородной и пока не будем учитывать изменение ϕ в зависимости от степени заполнения поверхности.

Тогда теплота адсорбции будет меняться только на величину смещения уровня химического потенциала

$$Q = Q_0 + \Delta\phi.$$

Степень заполнения поверхности

$$\Theta = \frac{bp_A}{1 + bp_A}, \quad (2)$$

где $b = b_0 e^{Q_0/RT} e^{\Delta\phi/RT}$ — адсорбционный коэффициент и p_A — давление вещества А.

С ростом ϕ адсорбционное равновесие монотонно меняется, приближаясь к полному заполнению поверхности.

Скорости адсорбции и десорбции определяются энергией активного комплекса адсорбции, конфигурация которого является промежуточной между А и A^+K . Эта энергия также должна зависеть от уровня химического потенциала электронов.

Как показал М. И. Темкин [1], адсорбционные закономерности хорошо согласуются с предположением, аналогичным правилу Бренстеда, что изменение энергии активации адсорбции составляет некоторую долю от изменения теплоты адсорбции.

Тогда в соответствии со схемой рис. 1 энергия активации адсорбции

$$E_1 = E_{10} - \alpha\Delta\phi$$

и энергии активации десорбции

$$E_2 = E_{20} + (1 - \alpha)\Delta\phi,$$

где α лежит между нулем и единицей и обычно близко к 0,5.

Скорость адсорбции

$$w_1 = K_1 p_A (1 - \Theta) = K_{01} e^{\alpha\Delta\phi/RT} p_A (1 - \Theta).$$

Скорость десорбции

$$w_2 = K_2 \Theta = K_{02} e^{-(1-\alpha)\Delta\phi/RT} \Theta.$$

Для состояний адсорбированного равновесия, используя (2), находим

$$w_1 = w_2 = K_{02} \frac{p_A b_0 e^{Q_0/RT} e^{\alpha\Delta\phi/RT}}{1 + p_A b_0 e^{Q_0/RT} e^{\Delta\phi/RT}}. \quad (3)$$

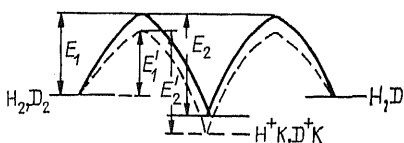


Рис. 2. Изменение энергии активации реакции изотопного обмена в молекулярном водороде при снижении уровня химического потенциала.

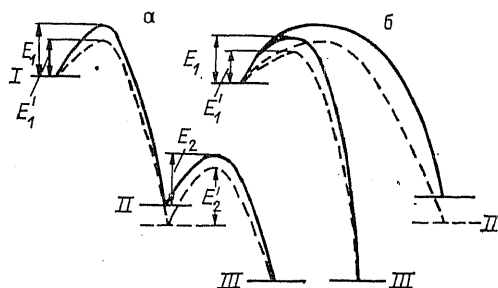


Рис. 3. Влияние смещения уровня химического потенциала на энергию активации каталитической реакции при поверхностном взаимодействии с переходом электрона от реагирующего вещества к катализатору.

I — исходные вещества, *II* — промежуточное поверхностное соединение, *III* — продукты реакции. *a* — образуется промежуточное поверхностное соединение. При снижении уровня химического потенциала снижается энергия активации стадии образования промежуточного соединения и возрастает энергия активации его последующего превращения. *b* — промежуточное поверхностное соединение не образуется. При снижении уровня химического потенциала энергия активации реакции уменьшается.

Из уравнения (3) следует, что в состоянии равновесия скорости адсорбции и десорбции с ростом ϕ при малых степенях заполнения поверхности возрастают, проходят через максимум и при высоких степенях заполнения поверхности снижаются. Адсорбция акцепторов электронов характеризуется обратной зависимостью.

Максимум скорости отвечает значению ϕ , при котором степень заполнения $\Theta = \alpha$. Это совпадает с общим результатом, полученным М. И. Темкиным и С. Л. Киперманом [2] для зависимости скорости адсорбции от степени заполнения поверхности.

Как уже указывалось, адсорбция заряженных частиц приводит к возникновению объемного заряда в приповерхностном слое катализатора, вызывающего изменение работы выхода на величину $\delta\phi$, зависящую от степени покрытия поверхности [3]. При положительном заряде адсорбированных частиц $\delta\phi < 0$, при отрицательном $\delta\phi > 0$. Условие максимума скорости адсорбции при этом также будет отвечать степени покрытия $\Theta = \alpha$, но эта степень покрытия будет достигаться при уровне химического потенциала, уменьшенном на величину $\delta\phi_{\Theta=\alpha}$.

В случае неоднородной поверхности сделанные выводы сохраняют справедливость лишь в пределах отдельных групп участков поверхности, для которых можно пренебречь различием свойств.

Эти выводы можно непосредственно применить для выяснения влияния уровня химического потенциала окисных катализаторов на их активность в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде. Если принять, что обмен протекает по адсорбционно-десорбционному механизму и адсорбция осуществляется в форме положительно заряженных атомов, то

$$\Theta = \frac{\sqrt{b p_{H_2}}}{1 + \sqrt{b p_{H_2}}}.$$

Скорость обмена

$$w = K_2 \Theta^2 = K_{02} \frac{b_0 e^{\alpha \Delta \phi / RT} p_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{b_0 e^{\Delta \phi / RT} p_{H_2}}\right)^2}. \quad (4)$$

Снижение уровня химического потенциала уменьшает энергию активации адсорбции и повышает энергию активации десорбции (рис. 2).

В соответствии с этим в области малых степеней заполнения поверхности ($\Theta < \alpha$) снижение уровня химического потенциала должно повышать каталитическую активность, в области же больших заполнений — оказывать противоположное действие.

Аналогичным путем можно установить влияние уровня химического потенциала и на активность полупроводников в отношении более сложных реакций. Если каталитическая реакция протекает через стадию, связанную с электронным переходом, то одна из последующих стадий обязательно будет сопровождаться переходом электрона в противоположном направлении.

Так, если реакция протекает через образование промежуточного поверхностного соединения с переходом электрона от катализатора к реагирующему веществу, то повышение уровня химического потенциала электронов снижает энергию активации образования этого промежуточного соединения и повышает энергию активации его последующего превращения (рис. 3, а).

Если поверхностное взаимодействие и не доходит до стадии промежуточного соединения, то и в этом случае энергия образования промежуточного соединения может определять энергию переходного состояния и снижение уровня химического потенциала — приводить к уменьшению энергии активации реакции (рис. 3, б).

Исходя из найденной зависимости, можно попытаться установить связь каталитической активности с другими свойствами твердых тел, зависящими от уровня химического потенциала электронов. В ряде работ изучалась связь каталитической активности с электропроводностью полупроводниковых катализаторов, различавшихся стехиометрическим составом или введением добавок. При этом обычно принималось, что уменьшение энергии активации электропроводности для электронных полупроводников отвечает повышению, а для дырочных — снижению уровня химического потенциала электронов на ту же величину.

Вытекающая отсюда связь изменения каталитической активности и электропроводности во многих случаях находится в противоречии с экспериментом [4]. Это, по-видимому, связано со смещением границ запрещенной зоны при введении значительных количеств добавок. В этом случае смещение уровня химического потенциала электронов может не соответствовать изменению энергии активации электропроводности [5].

Таким образом, в отличие от связи с уровнем химического потенциала электронов, связь каталитической активности с электропроводностью не может быть однозначно предсказана.

В качестве второго примера рассмотрим связь каталитической активности со свободной энергией диссоциации окислов. Переход иона кислорода в молекулярный кислород сопровождается переходом электрона на уровень химического потенциала и энергия диссоциации окисла включает одним из слагаемых работу выхода электрона.

Поэтому при изменениях состава, не связанных со значительными изменениями других свойств, кроме работы выхода электрона, следует ожидать линейную связь между энергией активации каталитической реакции и энергией диссоциации окисла или логарифмом упругости диссоциации:

$$E = A \pm Bq = A \pm B_1 \ln P, \quad (5)$$

здесь q — энергия диссоциации окисла; P — давление диссоциации окисла.

Знак второго члена определяется направлением электронного перехода лимитирующей стадии каталитической реакции.

Соотношение (5) обычно расценивается как указание на окислительно-восстановительный механизм протекания реакции. Из изложенного следует, что связь между упругостью диссоциации окисла и его каталитической активностью возможна и при других механизмах реакции, не связанных с прямым взаимодействием реагирующих веществ с кислородом катализатора. Она может быть следствием зависимости как давления диссоциации кислорода, так и каталитической активности окисла от уровня химического потенциала электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Темкин М. И. // Журн. физ. химии. — 1941. — Т. 15, № 3. — С. 296—332.
2. Темкин М. И., Киперман С. Л. // Журн. физ. химии. — 1947. — Т. 21, № 8. — С. 927—952.
3. Волькенштейн Ф. Ф. // Успехи химии. — 1958. — Т. 27, № 11. — С. 1304—1320.
4. Кейер Н. П., Куцева Л. Н. // Докл. АН СССР. — 1957. — Т. 117, № 2. — С. 259—262.
5. Боресков Г. К. // Проблемы физической химии: Труды Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова. — М., 1958. — Вып. 1. — С. 101—110.

4. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КИНЕТИЧЕСКИМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ИЗОТОПНЫМИ ЭФФЕКТАМИ И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬЮ РЕАКЦИИ

[Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 129, № 3. — С. 607—609]

Для обратимых химических реакций установлены следующие соотношения [1] для кинетических параметров прямой и обратной реакций:

$$\frac{k_2}{k_1} = K^{M_A}; \quad (1)$$

$$E_2 - E_1 = M_{Aq}, \quad (2)$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции; k_2 — константа скорости обратной реакции; K — константа равновесия, отвечающая стехиометрическому уравнению с участием одной молекулы вещества А; E_1 — энергия активации прямой реакции; E_2 — энергия активации обратной реакции; q — теплота реакции, отнесенная к одному молю вещества А; M_A — молекулярность реакции в отношении вещества А, равная числу молекул А, вступающих в реакцию при превращении одного активного комплекса.

Сходная величина — стехиометрическое число (ν_r) — была введена Ю. Гориути первоначально для реакции, протекающей на водородном электроде [2], а в дальнейшем при общем рассмотрении кинетики химических реакций [3]. Стехиометрическое число показывает, сколько превращений лимитирующей стадии необходимо для вступления в реакцию числа молекул реагирующих веществ, входящего в стехиометрическое

уравнение реакции. Если стехиометрическое уравнение записано для одной молекулы реагирующего вещества А, то

$$v_r = \frac{1}{M}.$$

Молекулярность зависит от механизма химического процесса, и ее определение существенно для выяснения природы лимитирующего этапа сложных реакций.

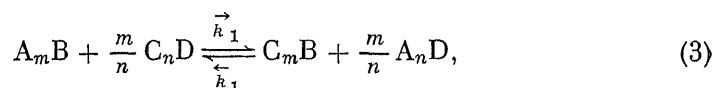
Вычисление молекулярности с помощью уравнений (1) и (2) требует раздельного определения скоростей прямой и обратной реакций, что не всегда выполнимо. Более общее значение имеет способ, предложенный Гориути [4], основанный на соотношении

$$M = \frac{V}{\vec{V}} \frac{\Delta\mu}{RT},$$

где V — наблюдаемая скорость реакции; \vec{V} — скорость прямой реакции; $\Delta\mu$ — изменение свободной энергии при достижении реакционной системой равновесия; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

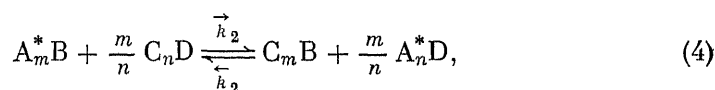
Недостатком этого метода является необходимость измерения скорости реакции вблизи состояния равновесия. Определение молекулярности может быть осуществлено исходя из соотношения между кинетическими и термодинамическими изотопными эффектами.

Рассмотрим в качестве примера реакцию:



где \vec{k}_1 и \overleftarrow{k}_1 — константы скорости в прямом и обратном направлениях.

Если атом А заменить более тяжелым изотопом А*



то константы скорости прямой и обратной реакций уменьшатся до \vec{k}_2 и \overleftarrow{k}_2 . Согласно (1)

$$\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1} = K_1^M, \quad (5)$$

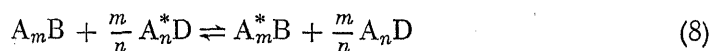
$$\frac{\vec{k}_2}{\overleftarrow{k}_2} = K_2^M, \quad (6)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия реакций (3) и (4).

Разделив (5) на (6), получим

$$\frac{\vec{k}_1 \overleftarrow{k}_2}{\overleftarrow{k}_2 \overleftarrow{k}_1} = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^M. \quad (7)$$

Но $\frac{K_1}{K_2} = \alpha$ представляет собой константу равновесия реакции изотопного обмена



или коэффициент разделения изотопов А и А* при доведении реакции изотопного обмена до состояния равновесия (термодинамический изотопный эффект). Этот коэффициент может быть как больше, так и меньше 1. Будем выбирать направление прямой реакции так, чтобы α был больше 1.

Коэффициент разделения α может быть определен экспериментально, а если известны частоты колебаний молекул, входящих в уравнение (8), вычислен с большой точностью методом статистической термодинамики.

$\frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_2} = \vec{\beta}$ — кинетический изотопный эффект прямой реакции, показываю-

щий, во сколько раз увеличивается ее скорость при замене тяжелого изотопа легким. $\frac{\overleftarrow{k}_1}{\overleftarrow{k}_2} = \overleftarrow{\beta}$ — то же, для обратной реакции. $\vec{\beta}$ и $\overleftarrow{\beta}$ — всегда боль-

ше единицы. Тогда из уравнения (7) находим $\frac{\vec{\beta}}{\overleftarrow{\beta}} = \alpha^M$, т. е. отношение кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакций равно коэффициенту разделения изотопов (термодинамический изотопный эффект) в степени, равной молекулярности реакции.

Таким образом, путем измерения кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакций можно вычислить молекулярность реакции.

Поскольку $\vec{\beta} > 1$, всегда должно иметь место неравенство $\vec{\beta} > \alpha^M$.

Отсюда можно оценить максимально возможное значение молекулярности, что позволяет в определенных случаях сделать выбор между возможными вариантами механизма реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борсков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1945. — Т. 19, № 1/2. — С. 92—95.
2. Horiuti J., Ikushima M. // Proc. Imp. Acad. — 1939. — V. 15. — P. 39—44.
3. Horiuti J. // Proc. Japan Acad. — 1953. — V. 29. — P. 160.
4. Horiuti J. // J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. — 1957. — V 5, N 1. — P. 1—26.

5. РОЛЬ СТАДИЙНЫХ МЕХАНИЗМОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

[Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 2. — С. 374—382]

При обсуждении механизма окислительно-восстановительных реакций часто используются две схемы, противопоставляемые одна другой: *стадийное* протекание процесса с последовательным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором и *одновременное* взаимодействие обоих реагирующих веществ с катализатором и между собой. При первом (стадийном) механизме каталитический процесс состоит, по крайней мере,

из двух стадий, активные комплексы которых включают по одному из реагирующих веществ. Чаще всего стадийный механизм применялся к реакциям окисления на окисных катализаторах; при этом предполагалось последовательное протекание двух стадий — взаимодействие окисляемого вещества с кислородом поверхности катализатора и восстановление стационарного содержания кислорода в результате взаимодействия катализатора с окислителями. Стадийный механизм выдвигался многими учеными еще в раннем периоде развития теории гетерогенного катализа.

Концепция необходимости одновременного взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ при окислительно-восстановительных реакциях в наиболее общей форме была развита Ройтером [1]. Теоретическим обоснованием послужило предположение о взаимной зависимости процессов взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ, например, в результате противоположных электронных переходов [2].

Справедливость применения стадийной схемы или представления об одновременном взаимодействии реагентов может быть установлена экспериментально.

В шестидесятых годах для проверки справедливости стадийной схемы реакций окисления на окисных катализаторах было выполнено большое число исследований с применением тяжелого изотопа кислорода. Результаты этих работ позволили с достаточной уверенностью заключить, что кислород объема окисла не принимает участия в реакции каталитического окисления. Этот вывод находится в соответствии с общим положением теории гетерогенного катализа, что реакции, связанные с фазовыми превращениями, не могут быть стадиями каталитического процесса. Вопрос же об участии в каталитическом превращении кислорода поверхности катализатора, а тем более активной его части оставался открытым из-за недостаточной чувствительности измерений и влияния искажений, связанных с изотопным обменом кислорода между катализатором и продуктами реакции окисления [3].

Ряд исследователей, измеряя отдельно скорости взаимодействия с катализатором окисляемого вещества и кислорода и путем сопоставления их со скоростью каталитической реакции, пришли к выводу о стадийном механизме реакции окисления СО на двуокиси марганца [4], окисления метилового спирта на железомолибденовом катализаторе [5], окислительного дегидрирования бутилена на окисном висмутмолибденовом катализаторе [6] и некоторых других.

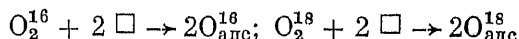
В отдельных случаях, например при окислении водорода на пятиокиси ванадия, было обнаружено, что скорость каталитической реакции существенно превосходит скорости раздельного взаимодействия с катализатором водорода и кислорода, что противоречит концепции стадийного механизма [2].

Следует подчеркнуть, что этот метод приводит к надежным результатам только в том случае, если скорости предполагаемых этапов, сопоставляемые со скоростью каталитической реакции, измеряются для стационарного состояния катализаторов в условиях реакции.

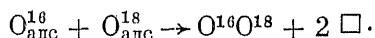
За последние годы в Институте катализа проводилась проверка применимости стадийного механизма к ряду реакций окисления. Обсуждению полученных результатов и посвящено настоящее сообщение.

Изотопный обмен в молекулярном кислороде. Эта реакция подробно изучена на очень большом числе простых и сложных окисных катализаторов и многих металлах [3]. Стадийный механизм в этом случае представ-

ляет собой диссоциативное связывание кислорода

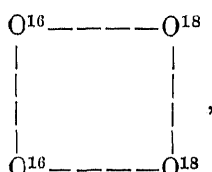


с последующей десорбцией молекул измененного изотопного состава



Здесь \square — место поверхности катализатора, на котором может связываться кислород. При этом механизме изотопный обмен в молекулярном кислороде (гомомолекулярный обмен) должен сопровождаться изотопным обменом молекулярного кислорода с кислородом поверхности катализатора (гетерообмен).

Альтернативой является образование на поверхности комплекса, например, из двух молекул



в котором может происходить перегруппировка связей. В этом случае гомомолекулярный обмен не сопровождается гетерообменом.

Таким образом, сопоставление скоростей гомомолекулярного и гетерообмена позволяет решить вопрос о механизме реакции. Скорости каждого из этих обменов можно измерять отдельно при условии достижения изотопного равновесия второго процесса или совместно — по изменению концентраций в газовой фазе молекул с молекулярными весами 34 и 36, а также суммарного содержания O^{18} [7].

Активность окисных катализаторов существенно зависит от их предварительной обработки, приводящей к изменению содержания кислорода. Целесообразно поэтому отдельно рассмотреть механизм на окислах с равновесным и неравновесным содержанием кислорода в поверхностном слое. Первое состояние достигается при прогреве окислов при повышенной температуре в кислороде. В этом состоянии окислы обладают устойчивой и хорошо воспроизводимой активностью в отношении гомомолекулярного обмена кислорода, но она проявляется лишь при сравнительно высоких температурах. Для всех окислов, прогретых в кислороде (кроме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), скорость, энергия активации и порядок по кислороду для гомомолекулярного обмена и гетерообмена близки. Совпадение скоростей позволяет заключить, что на окислах с равновесным содержанием кислорода изотопный обмен в молекулярном кислороде протекает с участием кислорода окисла, т. е. *по стадийному механизму*.

На окислах с однородной энергией связи кислорода в гомомолекулярном обмене принимает участие весь поверхностный кислород, на окислах же с неоднородно связанным кислородом только наиболее активная его часть с малой энергией связи [8].

В случае металлов (платина и серебро) скорость гомомолекулярного обмена кислорода также совпадает со скоростью изотопного обмена с адсорбированным кислородом [9, 10].

Совершенно иначе обстоит дело в случае окисных катализаторов, подвергнутых предварительному прогреву в вакууме. Во многих случаях (окиси цинка, алюминия, никеля, лантана, самария, гадолиния и др.)

они приобретают высокую каталитическую активность в отношении гомомолекулярного обмена, проявляющуюся даже при очень низких температурах (80 K), но эта активность неустойчива, прогрев в кислороде обычно полностью ее уничтожает. Наиболее существенно, что гомомолекулярный обмен на окислах в этом состоянии протекает без гетерообмена, т. е. без участия кислорода поверхности окисла. Это означает, что на окислах, прогретых в вакууме, изотопный обмен в молекулярном кислороде осуществляется *не по стадийному механизму, а в результате взаимодействия молекул кислорода без участия кислорода катализатора*. Представляет также интерес, что низкотемпературный обмен характеризуется малой энергией и малой энтропией активного комплекса, что связано, вероятно, со сложностью его конфигурации [11].

Таким образом, одна и та же реакция на одних и тех же катализаторах в зависимости от условий предварительной обработки может протекать либо по стадийному механизму, либо с участием обеих реагирующих молекул в активном комплексе.

Каталитическое окисление водорода на окисных катализаторах. Мамедов, Поповский и автор [12] попытались исследовать механизм реакции окисления водорода на окислах металлов 4-го периода прямым измерением скоростей стадий взаимодействия с катализатором водорода и кислорода и сопоставлением их со скоростью каталитической реакции. Измерения проводили в статической установке с интенсивной циркуляцией реакционной смеси, варьируя содержание кислорода на поверхности катализатора в обе стороны по сравнению со стационарным состоянием.

Во всех случаях по мере уменьшения содержания кислорода в поверхностном слое скорость взаимодействия с водородом уменьшается, а скорость связывания кислорода быстро возрастает. При справедливости стадийного механизма в точке пересечения кривых зависимостей скоростей этих этапов от содержания кислорода в поверхностном слое скорости должны совпадать со скоростью каталитической реакции, а содержание кислорода на поверхности отвечать стационарному состоянию катализатора. Условия проведения этого исследования и основные результаты представлены в табл. 1.

В случае Fe_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , и CuO независимо измеренная скорость каталитической реакции удовлетворительно совпадает со скоростями восстановления и реокисления в точке пересечения кривых их зависимости от степени удаления кислорода с поверхности. Содержание кислорода в поверхностном слое катализатора в этой точке очень близко к равновесному при данном содержании кислорода в реакционной смеси. Это позволяет утверждать, что более трудной стадией каталитической реакции является восстановление, что находится в полном соответствии с кинетикой каталитической реакции, а именно независимостью ее скорости от давления кислорода.

Полученные результаты позволяют утверждать, что на указанных окислах окисление водорода протекает по стадийному механизму. В случае MnO_2 это было ранее установлено Брунсом [4].

Существенные расхождения обнаружены, однако, в случае V_2O_5 и TiO_2 . Скорость каталитической реакции для V_2O_5 на 80 %, а для TiO_2 — более чем в 5 раз превосходит скорость взаимодействия с катализатором водорода и кислорода. Для V_2O_5 превышение скорости каталитической реакции обнаружили ранее Ройтер и Юза [2]. Расхождения, даже в случае V_2O_5 , превышают возможные ошибки эксперимента. Таким образом, для указанных окислов одновременное присутствие в реакционной смеси

Т а б л и ц а 1

Сравнение скоростей этапов взаимодействия водорода и кислорода с катализатором со скоростью каталитической реакции

Окисел	Процесс	Температура, °C	Давление, мм рт. ст.		Количество удаленного кислорода, % монослоя	Скорость процесса, $10^3 \cdot \text{см}^3 \text{O}_2 / (\text{м}^2 \cdot \text{мин})$	E , ккал/моль	Порядок	
			P_{H_2}	P_{O_2}				по H_2	по O_2
Fe_2O_3	Катализ	225	6,2	200	—	1,36	19	0,7	0
	Восстановление		6,2	—	0,6	1,50	21	0,7	—
	Окисление		—	6,2	0,6	1,50	3,5	—	0
Co_3O_4	Катализ	63	6,2	200	—	1,27	13	0,7	0
	Восстановление		6,2	—	0,55	1,30	16	0,8	—
	Окисление		—	6,2	0,55	1,30	5÷6	—	0
MnO_2	Катализ	101	6,2	200	—	0,39	13	0,7	0
	Восстановление		6,2	—	1,80	0,32	17	0,7	—
	Окисление		—	6,2	1,80	0,32	8	—	0,2
ZnO	Катализ	300	6,2	200	—	0,25	22	0,7	0
	Восстановление		6,2	—	0,07	0,26	20	0,8	—
	Окисление		—	6,2	0,07	0,26	—	—	0
TiO_2	Катализ	470	6,2	200	—	0,32	23	1,0	0
	Восстановление		6,2	—	0,17	0,06	28	1,0	—
	Окисление		—	6,2	0,17	0,06	—	—	0
Cr_2O_3	Катализ	201	6,2	200	—	1,44	20	0,6	0
	Восстановление		6,2	—	1,13	1,70	19	0,8	—
	Окисление		—	6,2	1,3	1,70	5÷6	—	0
CuO	Катализ	102	6,2	200	—	2,50	15	0,7	0
	Восстановление		6,2	—	0,4	2,40	15	0,7	—
	Окисление		—	6,2	0,4	2,40	—	—	0
V_2O_5	Катализ	440	6,2	200	—	1,24	21	1	0
	Восстановление		6,2	—	1,3	0,70	23	1	—
	Окисление		—	6,2	1,3	0,70	12	—	0

обоих компонентов увеличивает скорость взаимодействия. Это можно объяснить тем, что наряду со стадийным окислением водорода на V_2O_5 с равной скоростью, а на TiO_2 со скоростью, в 5 раз большей, протекает прямое взаимодействие.

Не исключено, однако, и другое объяснение. Свободная энергия реакции окисления водорода может частично накапливаться в катализаторе и приводить его в состояние, отличное от равновесного, с измененной энергией связи кислорода на поверхности, облегчающей его взаимодействие с водородом. Действительно, можно предположить, что при многократно протекающих процессах снятия и посадки кислорода он не сразу достигает состояния с минимумом свободной энергии, а может аккумулировать свободную энергию реакции и сохранять ее в течение определенного времени.

Окисление водорода на металлах. По стадийному механизму протекает окисление водорода и на металлах. Этот процесс был подробно исследован Хасиным и автором для серебра [13]. Измерения проведены с пленками серебра, полученными в чистых условиях в высоком вакууме. Сравнивались скорости каталитической реакции и связывания кислорода и водорода. Кислород адсорбируется на свежей пленке серебра с очень большой начальной скоростью, снижающейся по мере заполнения в соответ-

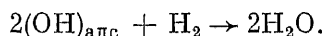
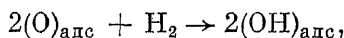
Т а б л и ц а 2

Соотношение скоростей каталитической реакции между водородом и кислородом на серебре и второго этапа связывания водорода на серебре, покрытом кислородом, при 20°C

Скорость 10^{-11} , молекул $H_2/(cm^2 \cdot c)$		$\frac{W_p}{W_2}$	Скорость 10^{-11} , молекул $H_2/(cm^2 \cdot c)$		$\frac{W_p}{W_2}$
каталитической реакции W_p	второго этапа связывания водорода W_2		каталитической реакции W_p	второго этапа связывания водорода W_2	
1,46	0,63	2,3	1,3	0,60	2,1
0,73	0,35	2,1	1,43	0,74	1,9

вии с уравнением Зельдовича — Рогинского. Замедление связано с межатомным взаимодействием адсорбированного кислорода вследствие большой полярности связи кислород — серебро. Вместе с тем энергия связи кислорода на всей поверхности при постоянной степени покрытия одинакова. Водород на чистой поверхности серебра не сорбируется, а на поверхности, покрытой кислородом, связывается, взаимодействуя с кислородом. Это взаимодействие осуществляется в два этапа. В течение первого быстрого этапа связывается половина водорода при незначительном выделении воды. Второй медленный этап приводит к образованию воды. Константа скорости первого этапа при 20°C более чем на два порядка превышает константу скорости второго этапа.

Отсюда следует, что процесс протекает в две стадии:



Поскольку скорость первого этапа значительно превышает скорость второго, а скорость сорбции кислорода еще больше, в процессе каталитической реакции поверхность должна быть покрыта гидроксильными группами. В этом случае при справедливости стадийного механизма скорость каталитической реакции, выражаемая числом молекул связываемого водорода, должна быть в 2 раза больше скорости второго этапа в его начальной стадии при полном покрытии работающей поверхности гидроксильными группами. Как видно из табл. 2, эксперимент хорошо это подтверждает.

Окисление водорода на платине также включает промежуточное образование гидроксильных групп на поверхности металла. На это указывают результаты исследования Колчина и сотрудников [14], обнаруживших методом вспышки образование ионов водорода из поверхностных гидроксидов.

Конверсия окиси углерода с водяным паром. Для этой реакции в случае окисножелезного катализатора Кульковой и Темкиным [15] был предложен стадийный механизм, включающий раздельное протекание процессов взаимодействия CO с кислородом поверхности катализатора с образованием CO_2 и окисление поверхности катализатора парами воды с образованием водорода. В противоположность этому японские исследователи [16] на основании измерения стехиометрических чисел реакции по методу Хориути [17] пришли к результатам, несовместимым с двухстадийной схемой, и предположили, что лимитирующим этапом реакции конверсии

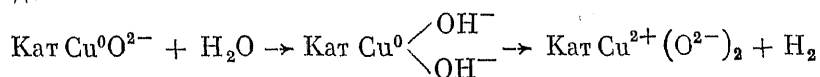
является взаимодействие адсорбированных CO и H_2O или адсорбированной молекулы с газообразной.

Для выяснения этого вопроса Юрьева, Сергеева и автор [18] предприняли измерение скоростей предполагаемых стадий и сравнение их со скоростью реакции для окисножелезного катализатора, промотированного окисью хрома, при 320°C . По мере снятия кислорода с поверхности катализатора скорость его взаимодействия с CO с образованием CO_2 уменьшается, а скорость взаимодействия с водой с образованием водорода возрастает. При содержании кислорода на поверхности, отвечающем стационарному состоянию катализатора, скорости этих этапов становятся равными друг другу, а также независимо от измеренной скорости реакции CO с водяным паром. Это доказывает справедливость стадийного механизма для реакции конверсии на окисножелезном катализаторе.

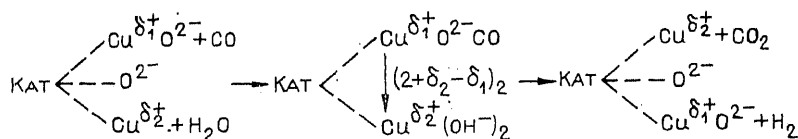
Однако для окисномедного катализатора, на котором реакция конверсии CO протекает при низких температурах (около 200°C), измерение скоростей отдельных стадий, проведенное для хромита меди [19], показало, что они много меньше скорости каталитической реакции. Это позволяет заключить, что реакция конверсии на этих катализаторах протекает не стадийно, а через активный комплекс, включающий как молекулу CO , так и молекулу воды. Весьма вероятно, что в состав активного комплекса входит и кислород катализатора. Можно предположить, что взаимодействие хромита меди с CO



и с водой



не может завершиться достаточно быстрым отщеплением CO_2 и водорода вследствие высоких энергий активации этих стадий, связанных с переходом двух электронов. Процесс значительно облегчается, если эти стадии протекают одновременно на двух атомах меди, между которыми легко осуществляются переходы электронов, например, по следующей схеме:



Необходимость двух атомов меди подтверждается результатами исследования каталитической активности смешанных хромовых шпинелей, в которых часть ионов меди замещена магнием или кобальтом. В этом случае удельная каталитическая активность, отнесенная к одному иону меди, возрастает с увеличением содержания меди в соответствии с ростом вероятности появления соседнего иона меди.

Приведенная схема находится в соответствии с представлением Ройтера о взаимосвязи стадий окислительно-восстановительных каталитических реакций.

Окислительное дегидрирование бутилена на железосурьмяном окисном катализаторе. Схуайт и сотрудники [6] пришли к выводу о стадийном

протекании окислительного дегидрирования бутилена на висмутмолибденовом катализаторе на основании совпадения начальной скорости восстановления катализатора со скоростью каталитической реакции. Веняминов, Шукин и автор исследовали эту реакцию на железосурьмяном окисном катализаторе импульсным методом при 425°C в виброожигенном слое катализатора в условиях, исключающих хроматографическое разделение.

Если за исходное состояние принять состояние катализатора после прогрева в воздухе, то переход к стационарному состоянию в условиях реакции (приблизительно по 0,5% бутилена, дивинила и кислорода в гелии) сопровождается удалением из катализатора около половины моно слоя кислорода. В стационарном состоянии скорости восстановления поверхности бутиленом и окисления кислородом совпадают со скоростью каталитической реакции. При повышенном содержании кислорода на поверхности катализатора скорость окисления бутилена много выше, чем в стационарном состоянии, но оно приводит к преимущественному образованию окиси углерода и воды. По мере удаления кислорода возрастает скорость связывания кислорода, уменьшается скорость окисления бутилена, а избирательность образования дивинила увеличивается до постоянной величины (около 95%).

Эти результаты позволяют заключить, что рассматриваемая реакция на железосурьмяном окисном катализаторе протекает по стадийному механизму, а содержание кислорода на поверхности катализатора оказывает сильное влияние как на скорость, так и на направление окисления бутилена. Это, по-видимому, связано со значительным влиянием поверхностной концентрации кислорода на энергию его связи с катализатором.

Обсуждение экспериментальных данных. Приведенные результаты исследования механизма охватывают пока ограниченное число окислительно-восстановительных реакций, но они позволяют сделать некоторые обобщающие выводы.

Прежде всего, надо признать, что противопоставление стадийного и одновременного механизмов окислительно-восстановительных каталитических реакций в общем виде не имеет смысла. Осуществление реакции по тому или другому механизму зависит от реакции, природы катализатора, условий ведения процесса и предварительной обработки катализатора, определяющих его состав.

Для реакций, протекающих при сравнительно высоких температурах (выше 400°C), преобладает стадийный механизм. Он имеет место при окислении водорода на большинстве окислов металлов 4-го периода (кроме TiO_2 и отчасти V_2O_5), высокотемпературном гомомолекулярном изотопном обмене кислорода на окислах и металлах, конверсии окиси углерода на окисножелезном катализаторе, окислительном дегидрировании бутилена и окислении метилового спирта в формальдегид.

Для всех этих реакций скорости каталитической реакции и отдельно измеренных скоростей взаимодействия окисляемого вещества и окислителя с катализатором стационарного состава равны, каталитическая активность определяется энергией связи кислорода на поверхности катализатора, удельные каталитические активности катализаторов одинакового состава существенно не различаются.

Однако и в рассмотренных реакциях для отдельных катализаторов наблюдается резкое превышение скорости суммарной реакции над скоростями отдельных предполагаемых этапов, что указывает на значение второго механизма.

Особенно отчетливо проявление механизма, при котором молекулы обоих реагентов входят в состав активного комплекса лимитирующей стадии реакции, обнаруживается для реакции изотопного обмена кислорода при низких температурах. Как указывалось, высокую активность в отношении этой реакции проявляют окислы, подвергнутые высокотемпературной вакуумной обработке, приводящей к снижению содержания кислорода в приповерхностном слое по сравнению с равновесным в условиях реакции.

Низкотемпературный обмен на всех окислах характеризуется низкой энергией активации и малой энтропией активации, протекает без участия кислорода катализатора, корреляции между каталитической активностью и энергией связи кислорода не наблюдается, удельная каталитическая активность зависит от условий предварительной обработки и в большинстве случаев резко снижается в результате прогрева в кислороде. Замечательна сама по себе возможность протекания с малой энергией активации реакции, включающей разрыв очень прочной связи в молекуле кислорода ($D_{O_2} = 117$ ккал/моль). Надо полагать, что реакция протекает в этих случаях через ассоциативные активные комплексы, образование которых возможно вблизи химических нарушений катализатора, появляющихся в результате высокотемпературной обработки, γ -облучения, воздействия взрыва и др. Природа этих нарушений не установлена однозначно. Снижение активности после обработки кислородом при повышенных температурах указывает на значение кислородных дефектов. В случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки в кислороде низкотемпературная активность частично сохраняется. Исследование отравляющего действия паров воды позволяет заключить, что в состав активных участков входят образования, остающиеся на поверхности после удаления ОН-групп.

По ассоциативному механизму при низких температурах протекают и другие реакции изотопного обмена, как, например, гомомолекулярный обмен водорода, окиси и двуокиси углерода. Для некоторых химических реакций окисления переход к этому механизму проявляется в изломе на аррениусовском графике с резким снижением энергии активации в области низких температур. Скорость реакции при этом часто сохраняется довольно значительной. Так, например, окисление водорода протекает с заметной скоростью при -150°C . При повышении температуры протекание реакции по этому механизму перестает быть заметным либо вследствие исчезновения в катализаторе необходимых химических нарушений, либо в результате более быстрого нарастания скорости по стадийному или иному пути с повышенной энергией активации.

Нам кажется полезным распространить исследования стадийности механизма окислительно-восстановительных реакций на возможно большее число процессов и катализаторов. Выявление круга реакций, протекающих по стадийному механизму, позволит отдельно определять влияние вариаций состава на скорость отдельных стадий и стационарное состояние поверхности катализаторов и благодаря этому облегчит установление общих закономерностей регулирования каталитических свойств.

Не менее важно и изучение реакций, протекающих не по стадийному механизму, а по пути образования сложных активных комплексов, включающих оба реагирующих вещества. Выявление состава этих активных комплексов и природы тех локальных химических изменений поверхности катализатора, с участием которых осуществляется этот реакционный путь при низких температурах, представляет наряду с познавательным и очень большой практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ройтер В. А. Введение в теорию кинетики и катализа.— Киев: Изд-во АН УССР, 1962, с. 48; Actes du II Congres Intern. de Catalyse. Paris, 1961.— V. 1.— P. 759—770; Кинетика и катализ, 1960.— Т. 1, № 1.— С. 63—68.
2. Ройтер В. А., Юза В. А.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3, № 3.— С. 343—352.
3. Боресков Г. К.//Успехи химии.— 1968.— Т. 37, № 8.— С. 1462—1491; Advances in Catalysis.— 1964.— V. 15.— P. 285—339.
4. Брунс Б. П. Исследование в области кинетики и механизма каталитических процессов на двуокиси марганца. Дис. ... докт. хим. наук.— М., 1955; Журн. физ. химии.— 1947.— Т. 21.— С. 1011.
5. Jiru P., Wichterlova B., Tichy J.//Proc. 3rd International Congress on Catalysis.— Amsterdam, 1965.— V. 1.— P. 199—210.
6. Batist P. H. A., Kapteijns C. J., Lippens B. C., Schuit C. A.//J. Catal.— 1967.— V. 7, N 1.— P. 33—49.
7. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К., Микичур Н. И.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 4.— С. 745—748.
8. Боресков Г. К., Даисяк А. П., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 3.— С. 388—394.
9. Хасин А. В., Боресков Г. К.//Докл. АН СССР.— 1963.— Т. 152, № 6.— С. 1387—1390.
10. Хасин А. В., Боресков Г. К., Старостина Т. С.//Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.— Новосибирск: Наука, 1965.— Т. 1.— С. 342—366.
11. Boreskov G. K.//Disc. Faraday Soc.— 1966.— N 41.— P. 263—276.
12. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 4.— С. 852—861.
13. Хасин А. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 3.— С. 613—620; J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.— 1968.— V. 16.— P. 477—489.
14. Колчин А. М., Малахов В. Ф., Колчина Э. Ф. и др. Тез. докл. на I Всес. конф. по масс-спектрометрии, Октябрь, 1969.
15. Кулькова Н. В., Темкин М. И.//Журн. физ. химии.— 1949.— Т. 23, № 6.— С. 695—713.
16. Kaneko J., Oki S.//J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.— 1965.— V. 13.— P. 55.
17. Horiuti J., Takezawa N.//J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.— 1960.— V. 8.— P. 170—185.
18. Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Сергеева А. С.//Кинетика и катализ.— 1970.— Т. 11, № 6.— С. 1476—1479.
19. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Грувер В. Ш.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 4.— С. 862—868.

6. ОПТИМАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ РЕАКТАНТОВ И ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С КАТАЛИЗАТОРОМ

[Докл. АН СССР.— 1971.— Т. 201, № 1.— С. 126—129]

Для предвидения вариации в ряду катализаторов каталитической активности в отношении определенной реакции может быть использовано правило Бренстеда—Поляни—Семенова (БПС) линейности изменения энергии активации (E) и теплового эффекта (q) химических превращений

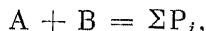
$$E = E_0 \pm \alpha q. \quad (1)$$

Здесь E_0 и α — постоянные коэффициенты в данном ряду, причем α лежит между нулем и единицей.

Физический смысл этого соотношения в случае каталитических реакций сводится к тому, что в активных комплексах энергии химических связей с катализатором составляют некоторую долю α от энергии соответствующих связей, образующихся или разрывающихся на этой стадии реакции. В соответствии с этим знак плюс в уравнении (1) отвечает связям разрывающимся, а знак минус — образующимся на данной стадии.

Из соотношения БПС вытекает существование оптимальных значений энергий связи реагирующих веществ с катализатором [1].

Так, например, для простейшей двухстадийной схемы реакции



протекающей через стадии



и



энергии активации стадий будут следующим образом зависеть от теплоты промежуточного взаимодействия q реагента A с катализатором K :

$$E_I = E_{I0} - \alpha_I q, \quad (2)$$

$$E_{II} = E_{II0} + (1 - \alpha_{II})q. \quad (3)$$

Оптимальная величина энергии связи, отвечающая максимуму скорости реакции

$$q_{\text{опт}} = \frac{RT}{1 + \alpha_I - \alpha_{II}} \ln \left(\frac{\alpha_I G}{1 - \alpha_{II}} \right). \quad (4)$$

Здесь

$$G = \frac{k_{II0} f_{II}([A], [B])}{k_{I0} f_I([A], [B])},$$

где k_{I0} и k_{II0} — коэффициенты, не зависящие от q и $f_I([A], [B])$ и $f_{II}([A], [B])$ — функции, отражающие зависимость скоростей стадий от концентрации реагентов. Если предположить, что в рассматриваемом ряду катализаторов механизм реакций не меняется, эти величины для всех катализаторов принимаются одинаковыми.

Концентрация промежуточного продукта при оптимальной энергии связи реагента с катализатором

$$[AK]_{\text{опт}} = \frac{\alpha_I}{1 + \alpha_I - \alpha_{II}} [K]_0. \quad (5)$$

При $\alpha_I = \alpha_{II}$

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} G \right); [AK]_{\text{опт}} = \alpha [K]_0$$

и при $\alpha_I = \alpha_{II} = 0,5$

$$q_{\text{опт}} = RT \ln G \text{ и } [AK]_{\text{опт}} = 0,5 [K]_0.$$

Здесь $[K]_0$ — исходная концентрация катализатора.

Вывод о существовании оптимальной энергии связи реагентов с катализатором справедлив и для гетерогенного катализа. В общей форме на основе правила БПС этот вопрос был рассмотрен Темкиным [2]. Если рассмотренная выше простейшая двухстадийная схема осуществляется на поверхности твердого катализатора, то $[K]_0$ можно положить равным

числу равноценных участков на поверхности катализатора, принимающих участие в промежуточном взаимодействии. Тогда $[AK]/[K]_0 = \Theta$ можно рассматривать как долю активной поверхности, занятую хемосорбированным реагентом А, и доля поверхности, занятая при оптимальной энергии связи $\Theta_{\text{опт}} = \alpha_I/(1 + \alpha_I - \alpha_{II})$ и при $\alpha_I = \alpha_{II}$ $\Theta_{\text{опт}} = \alpha$.

Перейдем теперь к вопросу о влиянии на скорость реакции энергии связи продуктов с поверхностью катализатора. В противоположность хемосорбции реагентов для хемосорбции продуктов не выдвигалось представление об оптимальной энергии связи. Считалось, что, поскольку хемосорбция продуктов приводит к покрытию части поверхности катализатора, она всегда вредна, и чем меньше теплота хемосорбции продуктов, тем меньше энергия связи продуктов с катализатором, тем лучше. Нетрудно показать, что это общепринятое представление неправильно и, во всяком случае, не имеет общего значения. Теплота адсорбции продукта влияет не только на энергию активации десорбции и соответственно на скорость этой стадии, но и на энергию активации и скорость стадии химического превращения. Поэтому точно так же, как и для теплоты хемосорбции реагентов, существует оптимальная теплота хемосорбции продуктов, и уменьшение теплоты хемосорбции по сравнению с этой величиной приводит к падению общей скорости каталитической реакции.

Рассмотрим простую реакцию гетерогенного катализа



протекающую по схеме, включающей этап хемосорбции реагента А



взаимодействие $A_{\text{ад}}$ со вторым реагентом В с образованием адсорбированного продукта



и десорбцию продукта



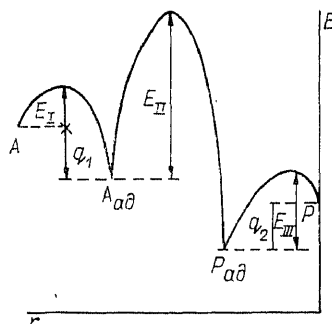
Здесь \square — свободный для хемосорбции участок на активной поверхности катализатора. Энергетический путь реакции включает три максимума, отвечающих трем стадиям реакции, и два минимума, соответствующих хемосорбированному реагенту А и продукту (см. рисунок).

Если теплота хемосорбции реагента q_1 и теплота хемосорбции продукта q_2 , то энергии активации приведенных выше стадий в соответствии с правилом БПС будут равны:

$$\begin{aligned} E_I &= E_{I0} - \alpha_I q_1, \\ E_{II} &= E_{II0} + (1 - \alpha_2) q_1 - \alpha_3 q_2, \\ E_{III} &= E_{III0} + (1 - \alpha_4) q_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Энергия активации первой стадии уменьшается с ростом теплоты хемосорбции реагента, энергия активации второй стадии возрастает с увеличением теплоты хемосорбции продукта и энергия активации третьей стадии возрастает с ростом теплоты хемосорбции продукта. Уже отсюда видно, что влияние теплот хемосорбции реагента и продукта проявляется симметрично и должны существовать оптимальные значения как q_1 , так и q_2 .

Реакционный путь промежуточного взаимодействия с катализатором. E_I, E_{II}, E_{III} — энергии активации I, II, III стадий; q_1 и q_2 — теплоты хемосорбции реагента и продукта.



Для упрощения дальнейших выкладок примем все коэффициенты α_i одинаковыми. Будем также считать рассматриваемую реакцию и ее стадии необратимыми и все активные участки на поверхности катализатора равноценными.

Скорость стадии хемосорбции реагента

$$w_I = k_{I0} \exp\left(-\frac{E_I - \alpha q_1}{RT}\right) f([A])(1 - \Theta_1 - \Theta_2) = \\ = k_I \exp\left(\frac{\alpha q_1}{RT}\right) (1 - \Theta_1 - \Theta_2).$$

Скорость стадии химического превращения

$$w_{II} = k_{II0} \exp\left(-\frac{E_{II0} + (1 - \alpha) q_1 - \alpha q_2}{RT}\right) f([B]) \Theta_1 = \\ = k_{II} \exp\left(\frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT}\right) \Theta_1.$$

Скорость стадии десорбции продукта

$$w_{III} = k_{III0} \exp\left(-\frac{E_{III0} + (1 - \alpha) q_2}{RT}\right) \Theta_2 = k_{III} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) q_2}{RT}\right) \Theta_2.$$

Здесь Θ_1 — доля поверхности катализатора, покрытая хемосорбированным реагентом; Θ_2 — доля поверхности, занятая хемосорбированным продуктом; $f([A])$ и $f([B])$ — функции, отражающие зависимость скорости первой и второй стадий от концентрации реагентов; k_I, k_{II}, k_{III} — коэффициенты, не зависящие от теплот хемосорбции реагента и продукта.

Общая скорость реакции при условии достижения стационарности

$$\omega = \omega_I = \omega_{II} = \omega_{III}.$$

Отсюда находим

$$k_I \exp\left(\frac{\alpha q_1}{RT}\right) (1 - \Theta_1 - \Theta_2) = k_{II} \exp\left(\frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT}\right) \Theta_1 = \\ = k_{III} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) q_2}{RT}\right) \Theta_2, \\ \Theta_1 = 1 / \left(1 + \frac{k_{II}}{k_I} \exp \frac{\alpha q_2 - q_1}{RT} + \frac{k_I}{k_{III}} \exp \frac{q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT}\right), \quad (7)$$

$$\Theta_2 = \Theta_1 \frac{k_{II}}{k_{III}} \exp \frac{q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \quad (8)$$

и скорость реакции

$$w = k_{II} \exp \left(\frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \right) / \left(1 + \frac{k_{II}}{k_I} \exp \frac{\alpha q_2 - q_1}{RT} + \frac{k_{II}}{k_{III}} \exp \frac{q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \right). \quad (9)$$

Оптимальные значения q_1 и q_2 находим из условий

$$\left(\frac{\partial w}{\partial q_1} \right)_{q_2 = \text{const}} = 0; \quad \left(\frac{\partial w}{\partial q_2} \right)_{q_1 = \text{const}} = 0.$$

Первое условие приводит к соотношению

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} \frac{k_{II}}{k_I} \exp \frac{\alpha q_2}{RT} = \exp \frac{q_{1\text{опт}}}{RT}$$

или

$$q_{1\text{опт}} = RT \ln \left[\frac{k_{II}}{k_I} \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \right] + \alpha q_2. \quad (10)$$

Оптимальная степень покрытия поверхности катализатора хемосорбированным реагентом

$$\Theta_{1\text{опт}} = 1 / \left(1 + \frac{1 - \alpha}{\alpha} + \frac{\Theta_2}{\Theta_{1\text{опт}}} \right) = \alpha (1 - \Theta_2).$$

Оптимальное покрытие реагентов отвечает доле α поверхности катализатора, свободной от хемосорбированного продукта.

Из второго условия находим

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} \frac{k_{III}}{k_{II}} \exp \frac{(1 - \alpha) q_1}{RT} = \exp \frac{q_2}{RT}$$

или

$$q_{2\text{опт}} = RT \ln \left[\frac{k_{III}}{k_{II}} \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \right] + (1 - \alpha) q_1.$$

В сочетании с уравнением (10)

$$q_{1\text{опт}} = \frac{RT}{1 - \alpha (1 - \alpha)} \left[\alpha \ln k_{III} + (1 - \alpha) \ln k_{II} - \right. \\ \left. - \ln k_I + (1 + \alpha) \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right],$$

$$q_{2\text{опт}} = \frac{RT}{1 - \alpha (1 - \alpha)} \left[\ln k_{III} - \alpha \ln k_{II} - (1 - \alpha) \ln k_I + (2 - \alpha) \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right].$$

Оптимальное покрытие поверхности хемосорбированным продуктом реакции $\Theta_{2\text{опт}} = \Theta_{1\text{опт}} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$.

Поскольку $\Theta_{1\text{опт}} = \alpha (1 - \Theta_{2\text{опт}})$,

$$\Theta_{1\text{опт}} = \frac{\alpha (1 - \alpha)}{1 - \alpha + \alpha^2} \quad \text{и} \quad \Theta_{2\text{опт}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha + \alpha^2}.$$

В случае $\alpha = 0,5$

$$\Theta_{1\text{опт}} = \Theta_{2\text{опт}} = 1/3.$$

Таким образом, максимальная скорость каталитической реакции достигается при определенном и довольно значительном покрытии поверх-

ности катализатора в стационарном состоянии хемосорбированным продуктом. В частном случае $\alpha = 0,5$ при оптимальных энергиях связи реагента и продукта с катализатором поверхность катализатора поровну распределяется между свободными участками, покрытыми хемосорбированным реагентом (Θ_1) и покрытыми хемосорбированным продуктом (Θ_2).

Найденные соотношения применимы и для более сложных каталитических реакций, а также в случае обратимости реакции и отдельных стадий. Энергия связи продуктов с катализатором не будет влиять на энергию активации стадии химического превращения лишь в том, маловероятном, случае, когда химическое превращение приводит непосредственно к выделению всех продуктов в газовую фазу и только после этого происходит их адсорбция.

В заключение хочу подчеркнуть, что энергия связи продуктов реакции с катализатором влияет на скорость реакции в той же мере, как и энергия хемосорбции реагентов, и поэтому должна рассматриваться как существенный параметр, определяющий каталитическую активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. // Катализ. — Новосибирск: Наука. 1971. — Ч. 1/2. — С. 126.
2. Темкин М. И. // Журн. физ. химии. — 1957. — Т. 31, № 1. — С. 3—26; Темкин М. И., Киперман С. Л. // Журн. физ. химии. — 1947. — Т. 21, № 8. — С. 927—952.

7. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

[Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 3. — С. 543—554]

В гетерогенном катализе реагирующие вещества вступают в промежуточное химическое взаимодействие с твердым катализатором, что приводит к значительному усложнению кинетических закономерностей по сравнению с гомогенными реакциями. Специфика этого взаимодействия еще не раскрыта полностью и, к сожалению, не всегда учитывается в современных кинетических концепциях.

Первый этап развития кинетики собственно гетерогенного катализа связан с именами Лэнгмюра и Хиншельвуда. Он основывался на предположении об однородности поверхности и отсутствии взаимодействия хемосорбированных частиц, что эквивалентно постоянству свободной энергии хемосорбции независимо от степени заполнения поверхности. Кроме того, в большинстве кинетических исследований этого периода высказывалось предположение, что лимитирующим этапом каталитической реакции является химическое превращение, стадии же адсорбции и десорбции реагентов и продуктов протекают много быстрее и достигают равновесия. Эти предположения приводят к следующему уравнению для скорости реакции:

$$W = k \prod_i C_i^{n_i} \prod_j \Theta_j^{m_j} \Theta_0^1 \quad (1)$$

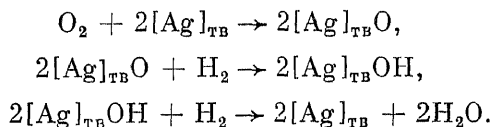
или, используя выражения для изотерм адсорбции:

$$W = k \prod_i C_i^{n_i} \prod_j \left(\frac{b_j C_j}{1 + \sum_j b_j C_j} \right)^{m_j} \left(\frac{1}{1 + \sum_j b_j C_j} \right)^l. \quad (2)$$

Здесь C_i — концентрации веществ, участвующих в лимитирующей стадии из объемной фазы; C_j — то же, для веществ, реагирующих в адсорбированном состоянии; Θ_j — доля поверхности катализатора, покрытой этими веществами; Θ_0 — доля свободной поверхности; $k = k_0 \exp(-E/RT)$ — константа скорости реакции; $b_j = b_{j0} \exp(\lambda/RT)$ — адсорбционные коэффициенты; λ — теплота адсорбции; E — энергия активации; l , n_i и m_j — константы, равные малым целым числам.

Подробное рассмотрение уравнений этого типа проведено Швабом [1]. Хотя сделанные допущения, по-видимому, никогда строго не выполняются, с помощью уравнений (1) и (2) в некоторых случаях удается аппроксимировать экспериментальные данные, снятые в определенном интервале вариаций условий. Некоторые исследователи используют их и сейчас, например, для описания кинетики крекинга. По-видимому, это лишь грубая аппроксимация и надо быть очень осторожным при оценке физического смысла констант.

При более общем подходе следует отказаться от предположения об относительно высокой скорости сорбционных стадий и достижения адсорбционного равновесия реагентами и продуктами. Это, естественно, вытекает из развития представлений о химической природе промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором и возможности высокой энергии активации хемосорбционных процессов. В этом случае скорость каталитической реакции определяется, в общем виде, скоростями всех стадий, и концентрации адсорбированных веществ выражаются не равновесными изотермами адсорбции, а соотношением скоростей отдельных стадий. При условии исследования каталитических процессов в стационарном или квазистационарном режиме концентрации адсорбированных частиц определяются из условия равенства скоростей их образования и расходования, а общая скорость процесса — из скоростей стадий. Так, например, установлено [2], что взаимодействие водорода с кислородом на серебряном катализаторе при комнатной температуре включает следующие стадии:



Все эти стадии практически необратимы. Предполагая их элементарность, находим следующие выражения для скорости стадий:

$$W_1 = k_1 P_{\text{O}_2} \Theta_1^2,$$

$$W_2 = k_2 P_{\text{H}_2} \Theta_2^2,$$

$$W_3 = k_3 P_{\text{H}_2} \Theta_3^2.$$

Здесь Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 — доли свободных участков поверхности серебра, способных адсорбировать кислород, участков, покрытых атомарно-сорбированным кислородом и покрытых группами OH.

В условиях стационарности

$$W_1 = W_2 = W_3 = W,$$

где W — общая скорость процесса.

Исходя из этих уравнений и постоянства общего числа поверхностных участков $\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = 1$ можно найти концентрации поверхностных промежуточных образований Θ_i и общую скорость реакции как функцию концентраций реагентов:

$$W = \frac{k_1 A^2 P_{H_2}}{1 + 2A \sqrt{\frac{P_{H_2}}{P_{O_2}}} + A^2 \frac{P_{H_2}}{P_{O_2}}} \quad (3)$$

где

$$A = \frac{\sqrt{\frac{k_2 k_3}{k_1}}}{\sqrt{k_2} + \sqrt{k_3}}.$$

В случае обратимости стадий задача значительно усложняется.

Если в стехиометрические уравнения всех стадий входит только по одной частице поверхностных соединений, то при обратимости всех стадий задача сводится к решению системы уравнений первой степени и может быть легко решена при любом числе промежуточных продуктов [3]. При большем числе частиц на поверхности, участвующих в элементарных стадиях, а также для многомаршрутных реакций решение усложняется, и для вывода кинетических уравнений необходимо использовать специальные математические приемы. Развитие кинетики сложных реакций, представляющее интерес не только для гетерогенного катализа, но и для всей химической кинетики, рассмотрено на I симпозиуме IV Международного конгресса по катализу [4].

Возвращаясь к кинетике собственно гетерогенного катализа, надо отметить, что изложенный выше подход, предполагающий однородность поверхности катализатора при отсутствии сорбционных равновесий, получил в настоящее время широкое распространение. В таблице приведены кинетические уравнения, выведенные на этой основе для ряда каталитических процессов. По форме эти уравнения близки к уравнениям (2), но константы имеют иной физический смысл; это не адсорбционные коэффициенты, а совокупность констант скоростей отдельных стадий. Соответственно иной может быть и их температурная зависимость; с повышением температуры они не обязательно должны уменьшаться как коэффициенты в уравнениях (2), но могут и возрастать. Эти уравнения сейчас широко применяются для практических расчетов.

Необходимо, однако, отдавать себе отчет в том, что предположения об однородности и неизменности свойств катализатора, лежащие в основе этого подхода, как правило, не соответствуют действительности.

В случае неоднородности поверхности катализатора, т. е. изменения теплот адсорбции (q) и энергий активации процессов адсорбции и химических превращений адсорбированных веществ (E) на различных участках поверхности, выведенные выше кинетические закономерности применимы лишь к узким группам участков поверхности с приблизительно одинаковыми E и q , и переход к суммарной скорости реакции требует интегриро-

Кинетические уравнения некоторых промышленных каталитических реакций

Процесс	Катализатор	Кинетическое уравнение	Литературный источник
Окислительное дегидрирование C_4H_8	Окисный железосурьмяный	$W = \frac{K_1 P_{C_4H_8}}{1 + K_4 \frac{P_{C_4H_8}}{P_{O_2}} + K_5 \frac{P_{C_4H_8}}{P_{O_2}}}$	[5]
Окисление CH_3OH	Окисный железомolibденный	$W = \frac{K_1 P_{CH_3OH}}{1 + a_1 P_{CH_3OH} + a_2 P_{H_2O}}$	[6]
Окисление этилена	Серебро на инертном носителе	$W = \frac{k_1 P_{C_2H_4}}{1 + a \frac{P_{C_2H_4}}{P_{O_2}} (1 + K_3 P_{C_2H_4O}) + \frac{k_1}{k_3} P_{C_2H_4} + K_5 P_{C_2H_4O} + K_6 P_{H_2O} + K_7 P_{CO_2}}$	[7]
Окисление HCl	Смесь $CuCl_2 + NaCl$ на окиси алюминия	$W = \frac{K_1 K_2 P_{HCl} \cdot P_{O_2}}{1 + K_1 P_{HCl} + K_4 P_{Cl_2} (1 + K_5 P_{HCl})}$	[8]

вания по всей совокупности участков, учитывая характер изменения q и E на поверхности:

$$W = \int_0^S k_s f(C_i, \Theta_{is}) dS. \quad (4)$$

Влияние неоднородности поверхности на форму кинетических уравнений впервые было проанализировано Темкиным [9] более тридцати лет тому назад и привело, при определенных предположениях о характере неоднородности и степени заполнения, к известным кинетическим уравнениям с дробными показателями, хорошо описывающим кинетику синтеза аммиака и некоторых других каталитических реакций. Этой проблеме посвящены и обширные исследования Рогинского [10] и других советских ученых, а несколько позднее и ряд работ зарубежных исследователей.

Отдавая должное значению этого направления, а также влиянию взаимодействия адсорбированных частиц на кинетику каталитических реакций, я не буду подробно останавливаться на этих проблемах, а попытаюсь обратить внимание на иной, химический подход к кинетике реакций гетерогенного катализа, основывающийся на влиянии состава реакционной смеси и условий проведения каталитической реакции на химический состав и свойства катализатора. Этот подход был предложен мною еще около 15 лет назад [11], а в настоящее время приобрел дополнительный интерес в связи с развитием кинетики нестационарных каталитических процессов.

Основанием для этого подхода служит определенная непоследовательность в построении изложенной выше классической кинетики гетерогенных каталитических реакций. В настоящее время все исследователи ката-

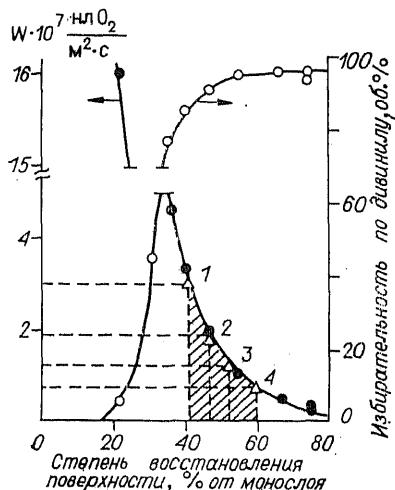


Рис. 1. Зависимость степени восстановления поверхности окисного железосурьмяного катализатора от состава реакционной смеси. Стационарный состав катализатора (при различном содержании O_2 в реакционной смеси) $C_4H_8: O_2$.
1 — 1:20; 2 — 1:8,4; 3 — 1:2,1; 4 — 1:0,83.

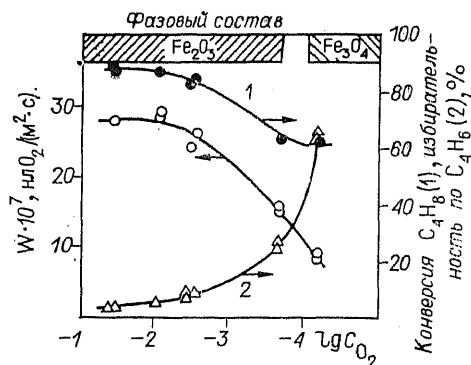


Рис. 2. Влияние состава реакционной смеси на каталитические свойства и фазовый состав стационарно работающего окисно-железного катализатора.

лиза признают химическую природу промежуточного взаимодействия при гетерогенном катализе, в то же время при описании кинетики это обстоятельство игнорируется и в область гетерогенного катализа переносятся закономерности кинетики гомогенных химических процессов, предполагая, что они локализованы в двухмерном пространстве поверхности катализатора. Между тем химическое взаимодействие реагентов с твердым катализатором приводит не только к изменению реакционной способности реагентов, но и к более или менее глубокому изменению свойств катализатора. Каждому составу реакционной смеси при заданной температуре отвечает определенный стационарный состав катализатора. Вариации состава реакционной смеси и температуры изменяют стационарный состав катализатора, а следовательно, и его свойства.

В настоящее время получено очень много экспериментальных результатов, характеризующих эту, общую для твердых катализаторов, закономерность. Так для окисных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при вариации состава реакционной смеси и температуры наблюдаются отчетливые изменения содержания кислорода в приповерхностном слое и вызванные этим изменения каталитических свойств. На рис. 1, 2 приведены результаты, полученные Веняминовым и сотрудниками для окисных катализаторов при окислительном дегидрировании бутилена [12]. При изменении состава реакционной смеси существенно изменяется стационарный состав катализатора. В меньшей степени, но вполне отчетливо изменение состава катализатора и его каталитических свойств наблюдалось нами совместно с Мамедовым и Поповским и при окислении водорода на простых окислах (рис. 3) [13]. Изменение состава в этих случаях не ограничивается поверхностным слоем, а распространяется на определенную глубину в приповерхностном слое катализатора. Это наглядно видно из данных по теплотам снятия кислорода с NiO , измеренным прямым калориметрированием Панкратьевым и сотрудниками (рис. 4) [14]. Быстрое повышение теплот связи кислорода при малых вы-

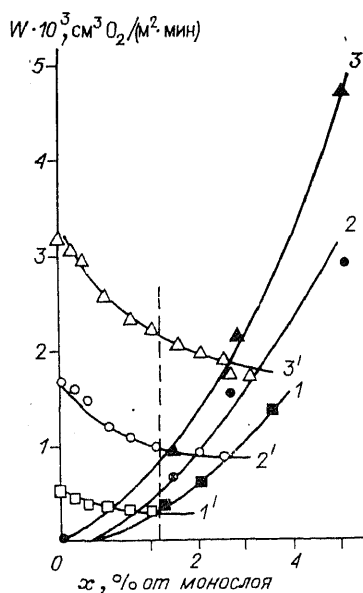


Рис. 3. Зависимость скорости восстановления MnO_2 водородом (1'—3') и реокисления кислородом (1—3) от количества удаленного из катализатора кислорода при 101° (1), 122° (2) и 137°С (3).

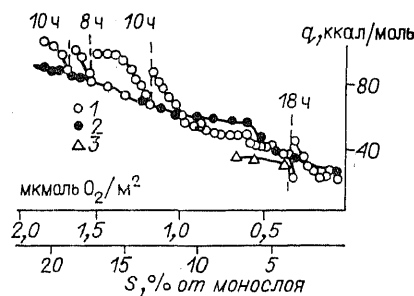


Рис. 4. Энергия связи кислорода на поверхности NiO в зависимости от количества удаленного кислорода. 1, 2 — определены калориметрически по взаимодействию с CO и по хемосорбции кислорода соответственно, 3 — рассчитана по температурной зависимости давления кислорода.

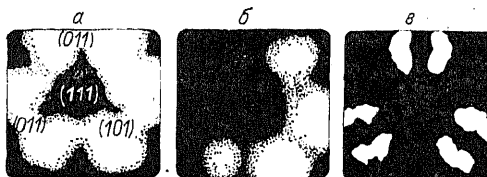
держках отвечает удалению кислорода только с поверхности, падение же теплоты связи при длительной выдержке обусловлено медленной диффузией кислорода к поверхности из более глубоких приповерхностных слоев. Таким образом, при переходе от одного стационарного состояния к другому меняется содержание кислорода не только на поверхности, но и на определенной глубине приповерхностного слоя, тем большей, чем выше подвижность кислорода катализатора.

Влияние состава реакционной смеси на состав и каталитические свойства окисных медных катализаторов в отношении реакций окисления пропилена исследовали Вуд, Вайс и Иоллес [15]. Обширный материал по изменению состава и каталитических свойств окисных катализаторов содержится в работах Белоусова и Гершингориной [16].

Аналогичные явления наблюдаются и для металлических катализаторов. В условиях проведения каталитических реакций окисления катализаторы поглощают значительные количества реагентов — кислорода, водорода, азота и других, часто во много раз превышающие монослойное покрытие. В качестве примера на рис. 5 представлены электронные проекции с граней платины (110), полученные В. В. Городецким при проведении реакции окисления водорода. При избытке кислорода в реакционной смеси при 600 К появляются ярко эмиттирующие области вследствие связывания кислорода этими гранями катализатора. Введение водорода при этой температуре приводит к восстановлению чистой поверхности платины (см. рис. 5, в).

Поглощение реагентов весьма значительно меняет каталитические свойства металлов. Так, уже давно были обнаружены гистерезисные явления при изменении состава реакционной смеси при окислении водорода на платине и других металлах [17—19].

Рис. 5. Чистая поверхность платинового острья с ориентацией (111), $\Delta\phi = 0$ (а); то же во время реакции окисления водорода при 600 К в стехиометрической смеси $H_2 + O_2$ при $P = 1 \cdot 10^{-7}$ торр, $\Delta\phi = 0,3$ эВ (б); эмиссионное изображение платины при большом избытке кислорода в реакционной смеси при 600 К ($P_{O_2}/P_{H_2} \approx \infty$) (в).



Поглощение водорода металлическими катализаторами при протекании реакций гидрогенизации и влияние этого водорода на каталитические свойства подробно описаны в многочисленных исследованиях Сокольского и его сотрудников [20].

Воздействие реакционной среды на катализатор происходит и в реакциях кислотно-основного и смешанного гетерогенного катализа. При этом может изменяться степень гидратации кислотных центров, соотношение числа бренстедовских и льюисовских центров, закомплексованность катионов, природа лигандов и т. п.

Я привел лишь отдельные примеры, в действительности данных о воздействии реакционной среды на катализатор несравненно больше. Об этом свидетельствуют наблюдения о гистерезисе каталитической активности при изменении состава реакционной смеси или температуры. Часто требуется очень длительная выдержка в реакционной смеси измененного состава для достижения постоянной величины скорости реакции, отвечающей новому стационарному состоянию. Эти явления распространены очень широко и свидетельствуют о том, что воздействие реакционной смеси на свойства твердых катализаторов является правилом, а не исключением.

Из изложенного вытекают существенные следствия для построения теории кинетики гетерогенного катализа.

1. Влияние на скорость реакций гетерогенного катализа концентраций компонентов реакционной смеси должно проявляться двояко: в результате зависимости от концентраций вероятности встречи реагентов в соотношениях, отвечающих механизму реакции, как это было рассмотрено выше, и, кроме того, вследствие влияния состава реакционной смеси на свойства катализатора, а именно, энергии активации стадий каталитического процесса и число участков поверхности, на которых они могут протекать. В результате величина, рассматривавшаяся выше как «константа» скорости реакций, не постоянна, а является функцией состава

$$W = R(C_i)f(C_i, \Theta_i)... \quad (5)$$

В зависимости от природы катализатора и реакционной системы $R(C_i)$ может изменяться в более или менее широких пределах. К сожалению, его изменения количественно очень мало исследованы даже для наиболее изученных каталитических систем.

Учет воздействия реакционной среды на катализатор не исключает влияния на кинетические закономерности неоднородности поверхности катализатора, но весьма возможно, что многие зависимости, для объяснения которых привлекалось предположение о неоднородности или взаимодействии, в действительности вызываются воздействием реакционной смеси на свойства катализатора. Кроме того, надо учитывать, что характер неоднородности не является постоянным и наперед заданным; наоборот, как правило, он формируется под воздействием реакционной смеси и в определенной степени также является функцией ее состава.

2. Из изложенного вытекает необходимость более широкого изучения кинетики реакций гетерогенного катализа. Нельзя довольствоваться установлением кинетических зависимостей для стационарного состояния катализатора, как это делается почти во всех кинетических исследованиях. Необходимо, кроме того, раздельно выяснить кинетические зависимости при постоянном состоянии катализатора (второй множитель уравнения (5)) и изменения свойств катализатора под воздействием реакционных смесей различного состава (первый множитель уравнения (5)). Польза такого раздельного изучения для теории катализа очевидна. Раскрытие функциональной зависимости во втором множителе уравнения (5) дает более строгую базу для выявления механизма реакции, а определение функциональной зависимости первого множителя позволяет подойти к объяснению природы действия катализатора и возможности регулирования его свойств.

Важно подчеркнуть, что такое изучение необходимо и для практических целей. Использование суммарных кинетических зависимостей достаточно для расчета протекания каталитического процесса в стационарных условиях, расчета необходимых количеств катализатора и т. п. Но при переходе к задачам, связанным с нарушением стационарности, суммарные кинетические зависимости оказываются недостаточными. Так, например, решение задач устойчивости процесса требует расчета изменения скорости реакции при резком изменении состава реакционной смеси или температуры. При этом состав катализатора стационарен по отношению к старым условиям, но нестационарен по отношению к новым, и необходимо знать зависимость скорости реакции от состояния катализатора. Расчет скорости реакции при нестационарном состоянии катализатора становится поэтому важным элементом при создании оптимальных каталитических реакторов.

3. Для этих же целей необходимо изучение третьего элемента кинетики гетерогенного катализа — скорости приближения катализатора к стационарному состоянию в зависимости от исходного состояния, состава реакционной смеси и температуры. Только зная зависимость скорости реакции от состояния катализатора и скорость изменения состояния катализатора под воздействием реакционной смеси, можно рассчитывать переходные процессы в каталитических реакторах.

Рассмотрим теперь, в какой форме могут проявляться установленные изменения состояния катализатора на вид кинетических зависимостей. Для этого надо выразить количественно изменения стационарного состояния катализатора, которые происходят при воздействии реакционных смесей различного состава при разных температурах. При этом некоторое состояние надо выбрать в качестве стандартного, с которым можно было бы сравнивать все остальные состояния. Это может быть равновесное состояние, достигаемое катализатором в присутствии одного из компонентов реакционной смеси или при достижении равновесия в системе (т. е. полного превращения в случае практически необратимых реакций). Можно в качестве стандартного состояния выбрать и какое-либо из стационарных состояний, легко воспроизводимое при воздействии реакционной смеси определенного состава. Нет принципиальных оснований отдавать предпочтение той или иной стандартной форме, но удобно, если бы она не сильно отличалась от стационарных состояний внутри исследуемой области составов реакционных смесей и температур.

Стационарные состояния в различных реакционных средах отличаются друг от друга и от стандартного состояния химическим составом. Так.

для катализаторов окисления меняются содержание кислорода и валентное состояние катионов переходных металлов, для металлических катализаторов гидрирования — содержание водорода, для кислотно-основных катализаторов — степени гидратации и количества других компонентов, связанных катализатором. К сожалению, эти изменения состава приповерхностного слоя, оказывающие большое влияние на скорость каталитической реакции, отвечают в большинстве случаев лишь небольшим изменениям глобального состава, часто лежащим на границе надежности аналитических методов. Очень важно найти методы прецизионного контроля изменения химического состава приповерхностного слоя катализаторов в процессе реакции, но пока в этом направлении еще не достигнуто больших успехов.

Общей количественной характеристикой изменения стационарного состава катализатора может служить изменение свободной энергии по сравнению со стандартным состоянием, вызванное теми воздействиями на катализатор, которые в наибольшей степени влияют на каталитические свойства. Так, например, скорость каталитических реакций окисления определяется во многих случаях энергией связи кислорода с катализатором, зависящей, в свою очередь, от содержания кислорода в катализаторе. Различие стационарных катализаторов окисления можно поэтому охарактеризовать изменением дифференциальной свободной энергии удаления кислорода

$$\Delta F = -RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \left[\frac{a_1 \cdot a_{02}}{a_2 \cdot a_{01}} \right]^{4/m} \right). \quad (6)$$

Здесь P — летучесть кислорода; a_1, a_2 — активность катионов соответственно пониженного и повышенного зарядов стационарного катализатора; P_0, a_{01}, a_{02} — то же, для стандартного состояния; m — разность зарядов катионов.

Активность катионов, находящихся в избытке, может быть принята равной единице. Аналогичные выражения можно составить и для других случаев. При недостатке сведений о составе стационарных катализаторов эти уравнения не могут быть использованы для расчета ΔF , а приведены только для пояснения ее смысла. Для решения задачи о влиянии изменений катализатора на вид кинетических уравнений нет необходимости знать величину ΔF ; достаточно определить ее зависимость от состава реакционной смеси и ее влияние на скорость каталитической реакции. Сложность и разнообразие явлений катализа исключают возможность общего решения, ниже приводятся приближенные рассуждения для частных случаев.

Пусть изменения катализатора связаны с поглощением или выделением какой-либо составной части под влиянием компонентов реакционной смеси, например кислорода окисными катализаторами или водорода металлами. Предположим для простоты, что под влиянием компонента А эта составная часть поглощается, а под влиянием компонента В — удаляется. Скорости этих процессов зависят от ΔF : с ростом ΔF скорость поглощения возрастает, а удаления — падает. В стационарном состоянии

$$\underset{\text{Скорость поглощения}}{k'_{01} \exp \left(- \frac{E_{01} - \alpha \Delta F}{RT} \right) [A]^n} = \underset{\text{Скорость удаления}}{k'_{02} \exp \left(- \frac{E_{02} + (1 - \alpha) \Delta F}{RT} \right) [B]^m}. \quad (7)$$

Здесь E_{01} и E_{02} — энергии активации процессов поглощения и удаления

в стандартном состоянии; α — коэффициент в уравнении Бренстеда — Поляни — Семенова (БПС), связывающий изменение энергии активации с изменением свободной энергии, лежащий в пределах $0 < \alpha < 1$. Тогда при составе реакционной смеси, отвечающем стандартному состоянию:

$$k'_{01} \exp\left(-\frac{E_{01}}{RT}\right) [A]_{\text{ст}}^n = k'_{02} \exp\left(-\frac{E_{02}}{RT}\right) [B]_{\text{ст}}^m. \quad (8)$$

Из (7) и (8) находим

$$\Delta F = RT \ln \left\{ \left(\frac{[A]_{\text{ст}}}{[A]} \right)^n \cdot \left(\frac{[B]}{[B]_{\text{ст}}} \right)^m \right\}. \quad (9)$$

Число веществ, воздействующих на катализатор, может быть и больше двух, так как ими могут быть не только реактанты, но и продукты. Тогда скорость поглощения можно выразить так:

$$k_{01}^* \exp\left(\frac{\alpha \Delta F}{RT}\right) [A']^{n'} + k_{02}^* \exp\left(\frac{\alpha \Delta F}{RT}\right) [A'']^{n''} + \dots$$

и равная ей скорость удаления будет

$$k_{01}^* \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \Delta F}{RT}\right) [B']^{m'} + k_{02}^* \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \Delta F}{RT}\right) [B'']^{m''} + \dots$$

Здесь

$$k_{01} = k'_{01} \exp\left(-\frac{E_{01}}{RT}\right); \quad k_{02} = k'_{02} \exp\left(-\frac{E_{02}}{RT}\right); \quad \dots$$

$$k_{01}^* = k_{01}'^* \exp\left(-\frac{E_{01}^*}{RT}\right); \quad k_{02}^* = k_{02}'^* \exp\left(-\frac{E_{02}^*}{RT}\right); \quad \dots$$

— константы скорости соответствующих процессов для стандартного состояния:

$$\Delta F = RT \ln \frac{k_{01}^* [B']^{m'} + k_{02}^* [B'']^{m''} + \dots}{k_{01} [A']^{n'} + k_{02} [A'']^{n''} + \dots}$$

Для стандартного состояния справедливо равенство суммарной скорости поглощения и суммарной скорости удаления

$$k_{01} [A_{\text{ст}}']^{n'} + k_{02} [A_{\text{ст}}'']^{n''} + \dots = k_{01}^* [B']^{m'} + k_{02}^* [B'']^{m''}.$$

В случае равенства показателей $n' = n'' = \dots = n$ и $m' = m'' = \dots = m$ и изменения концентраций всех компонентов в одинаковое число раз N

$$\Delta F = RT(m - n) \ln N. \quad (10)$$

Возможны, конечно, и другие, более сложные пути воздействия реакционной смеси на катализатор.

Перейдем теперь к рассмотрению влияния изменения стационарного состояния катализатора, характеризующегося величиной ΔF , на скорость каталитической реакции. Для отдельных стадий это может быть сделано в общем виде на основе уравнения БПС, т. е. полагая, что изменение энергии активации стадий при изменении стационарного состояния составляет долю α от изменения ΔF . Тогда отношение скоростей реакции для двух стационарных состояний, характеризующихся изменением свобод-

ной энергии ΔF_1 и ΔF_2 , при равных составах реакционной смеси и температуре будет

$$\frac{W_1}{W_2} = \exp \left[\pm \frac{\alpha}{RT} (\Delta F_1 - \Delta F_2) \right]. \quad (11)$$

Знак показателя определяется природой стадии, влиянием на нее изменения химического состава катализатора под воздействием реакционной смеси. Если изменения состава катализаторов в стационарных состояниях 1 и 2 вызваны изменением состава смесей от A_1, B_1 до A_2, B_2 и справедливо уравнение (9), то

$$\Delta F_1 - \Delta F_2 = RT \ln \left\{ \left(\frac{[A_2]}{[A_1]} \right)^n \left(\frac{[B_1]}{[B_2]} \right)^m \right\} \quad (12)$$

и

$$\frac{W_1}{W_2} = \left\{ \left(\frac{[A_2]}{[A_1]} \right)^n \left(\frac{[B_1]}{[B_2]} \right)^m \right\}^{\pm \alpha}. \quad (13)$$

При более сложном воздействии изменения состава реакционной смеси, отвечающем уравнению (10):

$$\Delta F_1 - \Delta F_2 = RT (m - n) \ln \frac{N_1}{N_2} \quad (14)$$

и

$$\frac{W_1}{W_2} = \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^{\pm \alpha(m-n)}. \quad (15)$$

Эти соотношения показывают, что определенная доля наблюдаемых порядков каталитических реакций может быть вызвана изменением стационарного состояния катализатора.

Если изменение стационарного состояния вызвано изменением температуры, то изменение свободной энергии катализатора можно определить аналогичным путем из равенства скоростей поглощения и удаления связываемого катализатором вещества при двух температурах: при температуре T_1 , принимаемой за стандартную:

$$k'_{01} \exp \left(-\frac{E_{01}}{RT_1} \right) [A]^n = k'_{02} \exp \left(-\frac{E_{02}}{RT_1} \right) [B]^m \quad (16)$$

и при измененной температуре T_2

$$k'_{01} \exp \left(-\frac{E_{01} - \alpha \Delta F}{RT_2} \right) [A]^n = k'_{02} \exp \left(-\frac{E_{02} + (1 - \alpha) \Delta F}{RT_2} \right) [B]^m. \quad (17)$$

Разделив (17) на (16) и преобразуя, находим

$$\Delta F = (E_{01} - E_{02}) \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}. \quad (18)$$

Отсюда изменение скорости реакции, вызванное изменением стационарного состояния, составляет

$$\frac{W_1}{W_2} = \exp \left(\pm \alpha \frac{\Delta F}{RT} \right) = \exp \left[\pm \frac{\alpha}{RT} (E_{01} - E_{02}) \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \right]. \quad (19)$$

Наблюдаемая энергия активации вследствие изменения стационарного состояния изменяется на

$$\alpha(E_{01} - E_{02}) \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (20)$$

Надо подчеркнуть, что рассмотренные процессы воздействия реакционной смеси на катализатор, как правило, не являются стадией каталитической реакции. Обычно это значительно более медленные побочные процессы. Стационарное состояние катализатора в неравновесной реакционной смеси лежит между равновесными состояниями, достигаемыми под воздействием отдельно взятых компонентов, изменяющих состав катализатора в противоположных направлениях, и зависит от соотношения скоростей их действия. Возможен, однако, и другой тип воздействия реакционной смеси, приводящий к изменениям катализатора, выходящим за эти пределы, за счет свободной энергии каталитической реакции. Известны явления каталитической коррозии, когда в результате реакции происходит измельчение катализатора. Несомненно, что реакция может приводить к увеличению свободной энергии катализатора и в других формах, а именно, можно ожидать смещения составов за равновесные, повышенную концентрацию образований с высокой энергией и т. п. Эти явления, изученные еще очень мало и лишь качественно, также могут приводить к изменению каталитических свойств катализатора и оказывать влияние на кинетические закономерности.

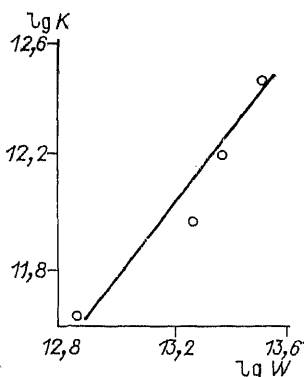
В качестве иллюстрации приведу результаты, полученные в нашей лаборатории В. И. Маршиной и В. Д. Соколовским, по воздействию протекания реакции окисления СО на закись никеля, приводящему к появлению активности в отношении ускорения реакции обмена в молекулярном кислороде при комнатной температуре. Активность в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода (K) оказывается тем выше, чем с большей скоростью осуществлялось окисление СО при предварительной обработке (W) (рис. 6). Эта активность связана с неравновесным состоянием катализатора, так как уменьшается при предварительной выдержке в вакууме. Таким образом, состояние катализатора в некоторых случаях может зависеть и от скорости каталитической реакции.

Возвращаясь к исходному положению о наличии двух множителей в кинетических зависимостях, определяемых состоянием катализатора и собственно механизмом реакции, надо отметить его обоснованность как общими положениями, так и экспериментальными фактами. Относительное значение этих факторов может существенно варьировать в зависимости от природы катализатора и механизма реакции. Так, например, для ванадиевых катализаторов окисления SO_2 состояние катализатора сказывается очень резко, особенно при низких температурах, на скорости реакции, величине энергии активации и других кинетических параметрах. В других случаях, например при низкотемпературных реакциях на металлах, этот эффект может быть небольшим, тем не менее его влияние всегда должно учитываться. Это требует значительного расширения кинетических исследований.

Основным условием является знание состояния катализатора, при котором в определенных условиях измеряется скорость реакции; в противном случае результаты не представляют ценности. Обычно измерения скорости производятся при достижении постоянных результатов, т. е. при стационарном состоянии катализатора в условиях кинетического эксперимента. Полученные результаты отвечают полным кинетическим зави-

Рис. 6. Скорость гомомолекулярного обмена O_2 на закиси никеля, активированной реакцией окисления CO.

симостям, включающим оба множителя. Измерения скорости реакции при нестационарном состоянии катализатора можно производить импульсным методом в нехроматографическом режиме. Таким путем можно установить зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси и температуры при постоянном составе катализатора, а также изменение скорости при постоянных составах смеси и температуре при переходе к различным состояниям катализатора, стационарным по отношению к различным смесям и температурам. Таким образом можно выявить форму функциональных зависимостей обоих множителей в кинетическом уравнении, без чего нельзя считать кинетику каталитической реакции выясненной полностью.



ЛИТЕРАТУРА

1. Шваб Г. М. Катализ с точки зрения химической кинетики.— Л.: Госхимтехиздат, 1934.— 220 с.
2. Грувер В. Ш., Хасин А. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1971.— Т. 12, № 1.— С. 156—159.
3. Христиансен Е.//Катализ: Исследование гетерогенных процессов.— М.: Изд-во иностр. лит. 1956.— С. 133—179; Advances in Catalysis.— 1953.— V. 5.— P. 311—354.
4. Темкин М. И.//Механизм и кинетика сложных каталитических реакций.— М.: Наука, 1970.— С. 57—72.
5. Щукин В. П., Веняминов С. А., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1970.— Т. 11, № 5.— С. 1236—1242.
6. Бибин В. Н., Попов Б. И.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 6.— С. 1326—1340.
7. Кириленко А. И., Кулькова Н. В., Баранова Л. П., Темкин М. И.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3, № 2.— С. 208—213.
8. Шаховцева Г. А., Васильева И. Б., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ.— 1971.— Т. 12, № 1.— С. 244—247.
9. Темкин М. И.//Журн. физ. химии.— 1941.— Т. 15, № 3.— С. 296—332.
10. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях.— М.: Изд-во АН СССР, 1948.— 644 с.
11. Боресков Г. К.//Журн. физ. химии.— 1958.— Т. 32, № 12.— С. 2739—2747; Там же.— 1959.— Т. 33, № 9.— С. 1969—1975.
12. Щукин В. П., Веняминов С. А., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1971.— Т. 12, № 3.— С. 621—628; Докл. АН СССР.— 1970.— Т. 192, № 4.— С. 831—835.
13. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1969.— Т. 10, № 4.— С. 852—862; Там же.— 1970.— Т. 11, № 4.— С. 969—978, с. 979—988.
14. Панкратьев Ю. Д., Боресков Г. К., Соловьев В. И. и др.//Докл. АН СССР.— 1969.— Т. 184, № 3.— С. 611—614.
15. Wood B. J., Wise H., Jolles R. S.//J. Catal.— 1969.— V. 15, N 4.— P. 355—362.
16. Белоусов В. М., Гершингорина А. В.//Основы предвидения каталитического дей-

- ствия: Труды IV Международного конгресса по катализу.— М., 1968.— Т. 1.— С. 260—266; Катализ и катализаторы.— Киев.— 1971.— Вып. 8.— С. 21—26.
17. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Филиппова А. Г.//Докл. АН СССР.— 1953.— Т. 92, № 2.— С. 353—355.
18. Boreskov G. K.//J. Chim. Phys.— 1954.— Т. 51, N 11/12.— P. 759—768.
19. Харьковская Е. Н., Боресков Г. К., Слинько М. Г.//Докл. АН СССР.— 1959.— Т. 127, № 1.— С. 145—148.
20. Сокольский Д. В., Сокольская А. М. Металлы — катализаторы гидрогенизации.— Алма-Ата: Наука, 1970.— 436 с.

8. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

[Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 1.— С. 7—24]

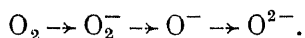
ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Гомогенное каталитическое окисление в газовой фазе всегда, а в растворах в большинстве случаев осуществляется по цепному механизму. В присутствии катализатора может возбуждаться цепной механизм благодаря образованию при взаимодействии реагентов с катализатором частиц, способных аккумулировать энергию реакции и использовать ее для продолжения и разветвления реакционной цепи. Высказывалось мнение, что осуществление цепного механизма является основной причиной ускорения реакций окисления и под воздействием твердых катализаторов [1]. В исследованиях механизма цепных реакций часто упоминаются случаи инициирования цепей твердыми поверхностями. В этих случаях взаимодействие реагентов с поверхностью приводит к образованию радикалов, переходящих в объем, где и развивается цепная реакция. Для некоторых реакций окисления, осуществляемых в присутствии твердых катализаторов, Поляков [2] и Ковальский [3] установили протекание частичного превращения в газовом объеме, иногда на большом расстоянии от поверхности катализатора. Такие каталитические процессы предложено называть гетерогенно-гомогенными. Развитие каталитических реакций окисления в объеме связано с возникновением цепного механизма в результате образования первичных активных частиц (атомов или свободных радикалов) при реакции на поверхности катализатора с последующим переходом в объем. Вероятность такого перехода растет с повышением температуры. Так, окисление водорода на платиновых катализаторах при температуре ниже 100°C полностью завершается на поверхности, а при 150°C в значительной части переходит в объем. Эту возможность всегда следует учитывать при изучении реакций окисления. Следует, однако, подчеркнуть, что подавляющее большинство промышленных каталитических реакций протекает в условиях, когда переход процесса в объем не имеет места. Рассмотрение механизма этих каталитических реакций окисления и является задачей настоящего сообщения.

В этом случае все превращения завершаются на поверхности катализатора и воздействие катализатора связано с промежуточным поверхност-

ным взаимодействием с реагентами, открывающим новый, более выгодный реакционный путь.

При окислении молекулярным кислородом основным энергетическим препятствием является разрыв связи между атомами кислорода, необходимый для их присоединения к окисляемому веществу. Этот переход облегчается присоединением к кислороду электрона, и можно предполагать последовательное образование на поверхности катализатора следующих форм кислорода:

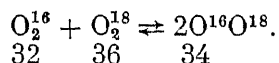


Все эти формы могут вступать во взаимодействие с окисляемым веществом. В последнее время особым вниманием исследователей пользуются заряженные формы O_2^- и O^- , вероятно, благодаря легкости их обнаружения по сигналу ЭПР.

Взаимодействие заряженных форм кислорода с окисляемым веществом обычно сопровождается обратным переходом электрона к катализатору. Наличие электронных переходов при промежуточном взаимодействии объясняет исключительную роль соединений переходных металлов как катализаторов реакций окисления, что было уже давно установлено. Высокая каталитическая активность соединений *d*-переходных металлов обусловлена сравнительно небольшой энергией валентных изменений их ионов, что облегчает электронные переходы при взаимодействии с реагентами. Существенную роль играет также способность к образованию координационных соединений. При одновременном связывании двух реагентов это может приводить к их выгодной взаимной ориентации и осуществлению электронных переходов через центральный ион.

СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Значительную информацию о состоянии и реакционной способности кислорода на поверхности окисных катализаторов дают исследования изотопного обмена кислорода. Изотопный обмен между молекулярным кислородом и кислородом поверхности окисного катализатора мы будем называть гетерообменом. Кроме гетерообмена протекает изотопный обмен и между молекулами кислорода — гомомолекулярный обмен (гомообмен):



Наиболее полную информацию дает одновременное измерение скоростей гомообмена и гетерообмена [4]. Таким путем удалось установить, что гомообмен в зависимости от природы и предварительной обработки окисла может протекать тремя способами — без участия кислорода поверхности окисла (механизм I) или с участием одного (механизм II) или двух атомов кислорода поверхности (механизм III). Существуют точные методы определения доли этих механизмов в общей скорости гомообмена [5].

Для большинства окислов, прогретых в кислороде до достижения равновесного содержания кислорода в приповерхностном слое, гомомолекулярный обмен протекает по механизму III с участием двух атомов кислорода поверхности. Это означает, что молекулы кислорода хемосорбиру-

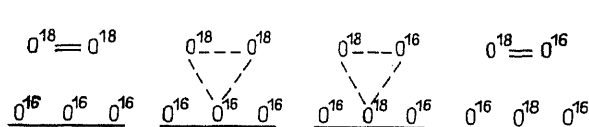


Рис. 1. Ассоциативный изотопный обмен кислорода с участием одного атома кислорода поверхности (механизм II).

ются с диссоциацией на атомы, которые достаточно быстро, по сравнению со скоростью адсорбции и десорбции, обмениваются местами с соседними атомами поверхностного слоя, так что изотопный состав сорбирующихся молекул определяется только содержанием O^{18} в поверхностном слое твердого окисла. Скорость изотопного обмена по механизму III характеризует реакционную способность кислорода поверхности. В зависимости от природы окисла она меняется в широких пределах: так, для окислов металлов 4-го периода между скандием и цинком скорость изотопного обмена при 300°C изменяется на девять порядков, достигая максимума у Co_3O_4 .

Второй тип обмена с участием только одного атома кислорода поверхности окисла наблюдался для окисей алюминия, кадмия, магния и некоторых ферритов [6]. Обмен по механизму II может осуществляться без диссоциативной адсорбции, через трехатомный промежуточный комплекс Ридила — Или (рис. 1).

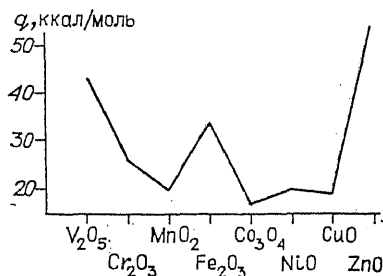
Обмен первого типа без участия кислорода поверхности катализатора наблюдается на многих окисных катализаторах, подвергнутых предварительной тренировке в вакууме. Обнаружено, что окиси цинка, алюминия, никеля, ряда редкоземельных элементов и другие приобретают после тренировки при высокой температуре каталитическую активность в отношении гомообмена, проявляющуюся даже при очень низких температурах (80 K). Эта активность неустойчива, прогрев в кислороде обычно полностью ее уничтожает. Исключением является окись алюминия, для которой низкотемпературная активность частично сохраняется и после обработки кислородом при высоких температурах [7]. Низкотемпературный обмен характеризуется малой энергией активации и малой энтропией активного комплекса. Это дает основание предполагать, что обмен по механизму I происходит без диссоциативной адсорбции через многоатомные комплексы, например, симметричный четырехатомный комплекс, образующийся из двух молекул кислорода.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Естественно предположить, что скорости диссоциативной адсорбции и десорбции кислорода зависят от энергии связи кислорода на поверхности катализатора. Для определения последней мы использовали как прямой калориметрический метод [8], так и измерение температурной зависимости равновесного давления кислорода тензиометрическим путем [9] или по кривым термодесорбции. На рис. 2 представлены начальные энергии связи кислорода для окислов. По мере удаления кислорода энергия связи остающегося кислорода довольно быстро нарастает.

На рис. 3 (прямая I) представлена корреляция изменений энергии связи кислорода и энергии активации изотопного обмена. Чем выше энергия связи кислорода, тем больше энергия активации обмена и соответственно меньше скорость обмена. Монотонный характер этой зависимости

Рис. 2. Энергия связи кислорода на поверхности оксидов в стандартном состоянии.



сти позволяет заключить, что наиболее трудным этапом обмена является отрыв кислорода с поверхности катализатора. Можно было бы предположить, что при значительном снижении энергии связи кислорода более трудным этапом станет поглощение кислорода. В действительности этого не наблюдается. По-видимому, при малой энергии связи кислорода катализатор обедняется кислородом, становится неустойчивым и переходит в фазу низшего окисла.

Исследования каталитической активности тех же окисных катализаторов в отношении реакций окисления водорода, окиси углерода, ряда углеводородов и других органических соединений в реакционных смесях с избытком кислорода показали ту же зависимость от энергии связи кислорода (рис. 3, прямые II и III). Угол наклона на графике $E - q$ различен для разных реакций, что соответствует различным значениям коэффициента α в соотношении Бренстеда — Поляни:

$$E = E_0 \pm \alpha q.$$

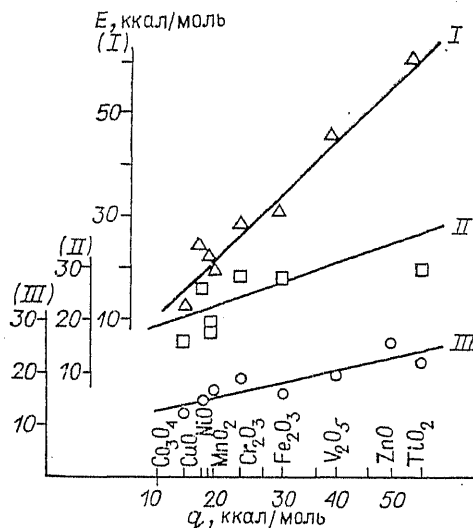


Рис. 3. Корреляция между энергией связи кислорода на поверхности катализатора и энергией активации реакций окисления.

I — гомомолекулярный обмен кислорода; II — окисление водорода; III — окисление метана.

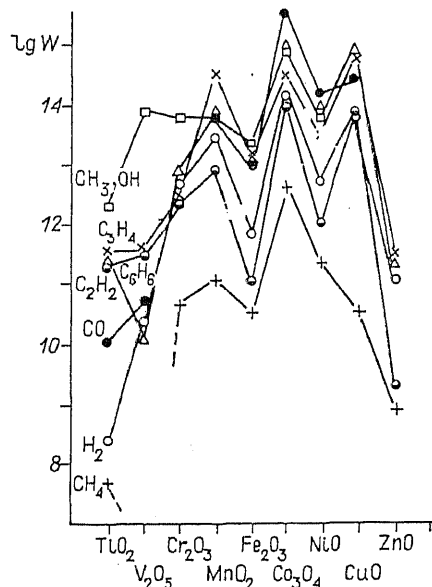
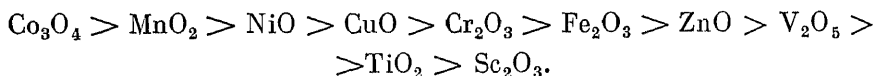


Рис. 4. Удельные каталитические активности (по окисляемому веществу) оксидов металлов 4-го периода в отношении окисления различных соединений в избытке кислорода.

Ряд удельных каталитических активностей для всех этих реакций за немногими исключениями, на которых остановимся позже, совпадает:



Значения энергий активации и абсолютные величины скоростей разных реакций отличаются значительно, но относительные изменения в ряду окислов близки (рис. 4). Это дает основание предположить, что в исследованных реакциях принимает участие тот же кислород, что и в гомообмене. Более трудной стадией является снятие кислорода в результате взаимодействия с окисляемым веществом при каталитическом окислении или десорбции при гомообмене. Изложенный механизм приводит нас к старой, многократно обсуждавшейся проблеме о стадийности реакций окисления на окисных катализаторах.

СТАДИЙНЫЙ И СЛИТНЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ

Разрыв связи в молекулярном кислороде облегчается, как уже упоминалось, переходом электронов от катализатора к кислороду. Взаимодействие катализатора с окисляемым веществом и образование продуктов окисления сопровождаются обратными электронными переходами. Эти процессы могут протекать раздельно или слитно, и в соответствии с этим возможны два механизма реакций окисления: стадийное протекание с последовательным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором и одновременное или слитное взаимодействие обоих реагирующих веществ с катализатором и между собой [10]. Стадийный механизм (в гомогенном катализе он называется механизмом компенсирующих реакций) включает ряд стадий, в активные комплексы которых могут не входить одновременно все реагенты. Этот подход использовался многими исследователями еще в раннем периоде развития теории гетерогенного катализа, но чаще всего в ошибочной форме, поскольку предполагалось промежуточное фазовое превращение катализатора. Так, при окислении на окисных катализаторах часто предполагалось промежуточное образование фазы низшего окисла. Эти представления противоречат общим закономерностям устойчивости фаз при стационарном или квазистационарном протекании реакций и поэтому должны быть отброшены [11—13]. При стадийном механизме окисляемые вещества, кислород и промежуточные продукты могут вступать в химическое взаимодействие с катализатором только на его поверхности.

Концепция необходимости одновременного взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ при окислительно-восстановительных реакциях в наиболее общей форме была развита Ройтером [14]. Теоретическим обоснованием служило предположение о взаимной зависимости процессов взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ, например, в результате противоположных электронных переходов [15].

За последние годы в Институте катализа проводилась проверка справедливости стадийного механизма для ряда реакций окисления путем раздельного измерения скоростей взаимодействия с катализатором окисляемого вещества и кислорода и сопоставления их со скоростью каталитической реакции.

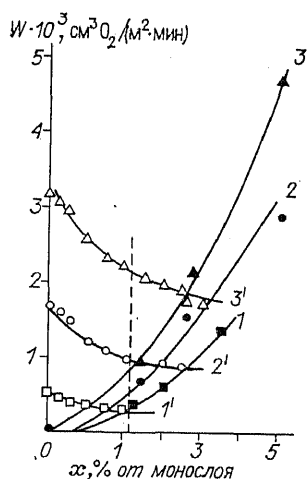


Рис. 5. Зависимость скоростей восстановления MnO_2 водородом ($1'—3'$) и реокисления кислородом ($1—3$) от количества удаленного поверхностного кислорода при $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 80$ мм ДБФ ст. и температурах 101° (1), 122° (2) и 137° (3).

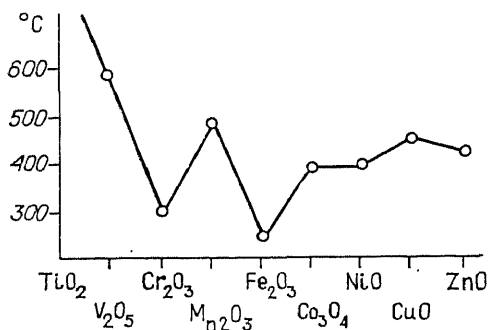


Рис. 6. Температуры начала отклонения от стадийного механизма окисления CO для окислов металлов 4-го периода.

Для реакции окисления водорода на окислах металлов 4-го периода Мамедов, Поповский и автор [16] установили, что в случаях Fe_2O_3 ; Co_3O_4 ; MnO_2 ; ZnO ; Cr_2O_3 ; NiO и CuO независимо измеренная скорость каталитической реакции удовлетворительно совпадает со скоростями восстановления и реокисления в точке пересечения кривых их зависимости от степени удаления кислорода с поверхности (рис. 5). Содержание кислорода в поверхностном слое катализатора в этой точке очень близко к равновесному при данном содержании кислорода в реакционной смеси. Это означает, что более трудной стадией каталитической реакции является восстановление.

Полученные результаты позволяют утверждать, что на указанных окислах окисление водорода протекает по стадийному механизму. В случае MnO_2 это было ранее установлено Брунсом [12].

Дополнительным подтверждением стадийного механизма может служить также совпадение независимо измеренных энергий активации и других кинетических параметров каталитической реакции и предполагаемых стадий. При этом сопоставлении необходимо учитывать, что при измерении температуры или состава реакционной смеси изменяется также и стационарный состав поверхности катализатора [17].

Так, если энергия активации каталитической реакции (E) измерялась при стационарных составах поверхности катализатора и различных температурах, а энергии активации стадий восстановления ($E_{\text{восст}}$) и реокисления ($E_{\text{реок}}$) при постоянном составе поверхности, то

$$E = E_{\text{реок}} + RT^2 \frac{d \ln f_{\text{реок}}(x)}{dx} \cdot \frac{dx}{dT} = E_{\text{восст}} + RT^2 \frac{d \ln f_{\text{восст}}(x)}{dx} \cdot \frac{dx}{dT}. \quad (1)$$

Здесь x — концентрация свободных участков на поверхности катализатора, способных связывать кислород.

В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментальные значения энергии активации окисления водорода на ряде исследованных окислов.

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные значения энергии активации каталитической реакции окисления водорода на окисных катализаторах, ккал/моль

Окисел	$E_{\text{реок}}$	$E_{\text{восст}}$	$E_{\text{(расчет)}}$	$E_{\text{(эксперимент)}}$
Co_3O_4	6	16	13	13
CuO	—	16	13	15
NiO	6	18	14	15
MnO_2	8	17	15	13
Cr_2O_3	6	19	19	20
Fe_2O_3	4	21	19	19
ZnO	—	23	16	22

Их совпадение подтверждает вывод о стадийном окислении водорода на этих катализаторах.

По стадийному механизму протекает окисление водорода и на серебре [18].

Существенные расхождения в скоростях каталитической реакции и стадий окисления и восстановления обнаружены у пятиокси ванадия и двуокиси титана. Скорость каталитической реакции для V_2O_5 на 80%, а для TiO_2 более чем в 5 раз превосходит скорости взаимодействия с катализатором водорода и кислорода. Для V_2O_5 превышение скорости каталитической реакции обнаружили ранее Ройтер и Юза [15]. Эти расхождения, даже в случае V_2O_5 , превышают возможные ошибки эксперимента. Таким образом, для этих двух окислов одновременное присутствие в реакционной смеси обоих компонентов увеличивает скорость взаимодействия.

Сходные результаты были получены Маршневой, Соколовским и автором при окислении окиси углерода [19]. Скорость каталитической реакции на двуокиси титана примерно на порядок превышает скорости окисления и восстановления стационарного катализатора. Энергии активации этих процессов близки и составляют 18 ккал/моль. Для пятиокси ванадия до 450°C скорость катализа также почти на порядок превышает скорости окисления и восстановления. При дальнейшем повышении температуры скорость катализа начинает уменьшаться и при 590°C становится равной скорости окисления и восстановления. На закиси никеля при 200°C скорость каталитической реакции в 16 раз превышает равные скорости окисления и восстановления катализатора. При повышении температуры разница уменьшается, и начиная с 400°C скорости катализа и стадий окисления и восстановления совпадают.

Справедливость стадийного механизма при высоких температурах и отклонение от него при снижении температуры обнаружены при окислении CO и на других окисных катализаторах. Температуры начала отклонения от стадийного механизма для разных окислов существенно различаются (рис. 6). Превышение скорости каталитической реакции, скорости этапа восстановления, по-видимому, связано с тем, что каждый акт восстановления поверхности катализатора приводит к нескольким актам взаимодействия окисляемого вещества с кислородом прежде, чем достигается полное реокисление данного участка поверхности.

При дальнейшем снижении температуры возможно проявление другого механизма, который может быть назван ассоциативным, или слитным, и характеризуется образованием активного комплекса из молекул обоих реагентов и катализатора с малой энергией и энтропией активации. При этом механизме отсутствует корреляция между каталитической активностью и энергией связи кислорода на поверхности катализатора, и удельная каталитическая активность зависит от условий предварительной обработки катализатора. Ассоциативный механизм подробно изучен для гомомолекулярного обмена кислорода; для других реакций окисления имеются лишь качественные наблюдения.

Исследование механизма каталитического окисления путем сопоставления скоростей стадий восстановления и окисления катализатора со скоростью каталитической реакции проводилось и для ряда других реакций окисления. Для реакции окисления окиси углерода водяным паром на окиси железа доказан стадийный механизм [20].

Стадийный механизм установлен экспериментально и для реакции изотопного обмена между водой и водородом на окисножелезном катализаторе [21].

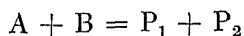
Однако для окисномедного катализатора, на котором реакция конверсии СО протекает при низких температурах (около 200°C), измерение скоростей отдельных стадий показало, что они много меньше скорости каталитической реакции, что приводит к выводу о протекании реакции конверсии на медных катализаторах не по стадийному механизму, а через активный комплекс, включающий как молекулу СО, так и молекулу воды [22].

Реакции парциального окисления также преимущественно протекают по стадийному механизму. Экспериментально это показано для окисления метанола в формальдегид на железомолибденовом катализаторе [23], окислительном дегидрировании бутилена на висмут-молибденовом [24] и железосурьмяном катализаторах [25, 26], окислении пропилена в акролеин. Применение импульсного метода позволило установить, что парциальное окисление осуществляется за счет кислорода катализатора, а полное окисление — при значительном участии кислорода газовой фазы.

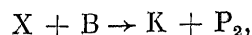
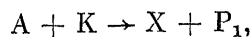
Осуществление каталитического процесса по механизму стадийного или слитного взаимодействия зависит от типа реакции, природы катализатора, условий ведения процесса и условий предварительной обработки катализатора, определяющих его состав.

Предсказать механизм нельзя, так как пока не может быть теоретически оценена свободная энергия соответствующих активных комплексов. Если, однако, рассматривать раздельно энергетический и энтропийный факторы в выражении для скорости реакции, то можно заключить, что при стадийных механизмах энтропийный фактор может быть значительно большим, чем при слитном взаимодействии.

Так, например, в простейшем случае протекания реакции



с участием катализатора стадийное протекание процесса можно представить схемой



где X — промежуточный продукт взаимодействия одного из компонентов

с катализатором. Стационарная концентрация этого промежуточного продукта:

$$[\bar{X}] = \frac{\frac{F_{1\#}}{F_A F_K} e^{-\frac{E_1}{RT}} [A] [K]_0}{\frac{F_{1\#}}{F_A F_K} e^{-\frac{E_1}{RT}} [A] + \frac{F_{2\#}}{F_X F_B} e^{-\frac{E_2}{RT}} [B]} \quad (2)$$

Здесь K_0 — начальная концентрация катализатора; $F_{1\#}$ и $F_{2\#}$ — суммы состояний активных комплексов первой и второй стадий; F_i — суммы состояний компонентов реакции; E_1 и E_2 — энергии активации первой и второй стадий.

Скорость реакции при рассматриваемом стадийном механизме:

$$W_c = \frac{kT}{h} \frac{F_{2\#}}{F_X F_B} e^{-\frac{E_2}{RT}} \times \\ \times \frac{\frac{F_{1\#}}{F_A F_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)}{\frac{F_{1\#}}{F_A F_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] + \frac{F_{2\#}}{F_X F_B} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B]} [A] [B] [K]_0 \quad (3)$$

Если первая стадия протекает необратимо и много легче второй, т. е.

$$\frac{F_{1\#}}{F_A F_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] \gg \frac{F_{2\#}}{F_X F_B} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B] \quad (\text{случай 1}),$$

то

$$W_c = \frac{kT}{h} \frac{F_{2\#}}{F_X F_B} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B] [K]_0 \quad (4)$$

Если вторая стадия протекает много легче первой, т. е.

$$\frac{F_{1\#}}{F_A F_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] \ll \frac{F_{2\#}}{F_X F_B} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B] \quad (\text{случай 2}), \quad (5)$$

$$W_c = \frac{kT}{h} \frac{F_{1\#}}{F_A F_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] [K]_0.$$

Если первая стадия обратима и концентрация промежуточного продукта X близка к равновесной (случай 3), то

$$W_c = \frac{kT}{h} \frac{F_{2\#} F_{P_1}}{F_B F_A F_K} \exp\left(-\frac{E_2 - q}{RT}\right) \frac{[A] [B] [K]_0}{[P_1]} \quad (6)$$

где q — теплота первой стадии.

Для механизма с одновременным взаимодействием



$$W_0 = \frac{kT}{h} \frac{F_{\#}}{F_A F_B F_K} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [A] [B] [K]_0 \quad (7)$$

где $F_{\#}$ и E — суммы состояний и энергия активного комплекса.

Соотношение энтропийных множителей при стадийном и одновременном механизмах будет равно:

$$\frac{F_{2\#} F_K F_A}{F_{\#} F_X [A]} \quad (\text{случай 1}),$$

$$\frac{F_{1\#} F_B}{F_{\#} [B]} \quad (\text{случай 2}),$$

$$\frac{F_{2\#} F_{P_1}}{F_{\#} [P_1]} \quad (\text{случай 3}).$$

Только в том случае, когда первая стадия достигает равновесия, но протекает без образования продукта, т. е.



активные комплексы стадийного и одновременного механизмов тождественны и энтропийные множители совпадают.

Если предположить, что промежуточное взаимодействие реагента с твердым катализатором осуществляется локально, то отношения

$$\frac{F_{2\#} F_K}{F_{\#} F_X}, \frac{F_{1\#}}{F_{\#}}, \frac{F_{2\#}}{F_{\#}}$$

меньше единицы, но в большинстве случаев, вероятно, не меньше 0,01. Отношения же

$$\frac{F_A}{[A]}; \frac{F_B}{[B]} \text{ и } \frac{F_{P_1}}{[P_1]}$$

много больше единицы. Действительно, сумма состояний многоатомной молекулы равна 10^{26} — 10^{29} , концентрации же при парциальном давлении 0,1 атм составляют $3 \cdot 10^{19}$. Отсюда следует, что для реакций, осуществляемых в газовой фазе при давлении, близком к атмосферному, энтропийный множитель при стадийном механизме может быть на 5—8 порядков больше, чем при одновременном взаимодействии. Для реакций в растворе отношение энтропийных множителей снижается до 3—5 порядков.

Увеличенное значение энтропийного множителя при стадийном механизме всегда будет иметь место, если активный комплекс включает меньшее число молекул реагирующего вещества, чем активный комплекс одновременного взаимодействия. Увеличение энтропийного множителя на 5—8 порядков может скомпенсировать увеличение энергии активации на $(5 \div 8) \cdot 4,56T$ кал/моль; при 500 К это отвечает 11—18 ккал/моль.

Отсюда можно заключить, что если при некоторой температуре равновероятны механизмы стадийного и слитного взаимодействия, т. е. свободные энергии активных комплексов этих реакционных путей близки, то при более высоких температурах реакция будет протекать по стадийному механизму, а при пониженных — по пути одновременного взаимодействия. В соответствии с этим надо ожидать в рассматриваемом случае перелом в значении энергии активации с переходом при понижении температуры от большей величины к меньшей. Зависимости такого типа неоднократно наблюдались экспериментально.

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При гомогенном катализе комплексными соединениями переходных металлов в растворах очень резко проявляется влияние лигандов на устойчивость различных форм окисления центрального иона и на его взаимодействие с реагентами. В соответствии с этим можно ожидать существенного влияния окружения ионов переходных металлов в твердых катализаторах на их каталитические свойства. С целью выяснения этого влияния в Институте катализа были измерены атомные каталитические активности (АКА) переходных металлов в различных соединениях — простых окислах, поликомпонентных окисных соединениях (шпинели, соли), твердых растворах и цеолитах.

Шпинели. Результаты измерения удельных каталитических активностей (УКА) ферритов [27], хромитов [28] и кобальтитов [29] в отношении реакции окисления водорода в 1%-ной водородно-воздушной смеси при 300°C представлены на рис. 7. Для сравнения на том же рисунке приведены УКА простых окислов. Сопоставление приведенных данных позволяет заключить, что каталитические свойства катионов переходных металлов в шпинелях неаддитивны. Преобладающую роль играют трехвалентные катионы, каталитические же свойства двухвалентных катионов отступают на второй план. Так, УКА ферритов мало различаются между собой и близки к активности окиси железа. Хотя УКА Co_3O_4 в 200 раз превышает активность Fe_2O_3 , УКА феррита кобальта не отличается от активности окиси железа. То же наблюдается для ферритов марганца и меди, а также и других серий шпинелей — хромитов и кобальтитов. Исключение составляет хромит меди, значительно превышая по активности окись хрома и приближающийся к активности окиси меди.

Сходные результаты получены и при измерении каталитической активности шпинелей в отношении реакций окисления метана [28—31] и гомомолекулярного обмена кислорода [27—32]. Относительные изменения активности в рядах шпинелей для этих реакций сходны. Наибольшие различия проявляются у хромита меди; при окислении метана активность хромита меди не только не превышает активность остальных хромитов, как при окислении водорода, но оказывается значительно более низкой. Это связано с пониженной активностью и чистой окиси меди в отношении окисления метана (на 4 порядка).

Соли. Существенные отклонения от аддитивности наблюдаются в случае солей. В табл. 2 представлены результаты измерения каталитической активности в отношении некоторых реакций окисления в пересчете на один атом переходного металла (атомная каталитическая активность, АКА). В отношении реакций окисления СО и водорода АКА катионов меди, никеля, кобальта и железа в форме солей на несколько порядков ниже, чем в окислах. Так, для ионов меди снижение АКА достигает 2—3 порядков, а для ионов железа и кобальта в форме молибдатов 3—5 порядков.

Твердые растворы окислов переходных металлов. С целью выяснения влияния взаимодействия ионов никеля на их каталитические свойства Цимино, Стоун и сотрудники [33] исследовали твердые растворы NiO в MgO в отношении реакции разложения закиси азота. Они обнаружили рост АКА никеля с уменьшением его концентрации в твердом растворе. В противоречии с этим АКА чистой NiO оказалась выше, чем для самого разбавленного твердого раствора, что авторы объяснили наличием в за-

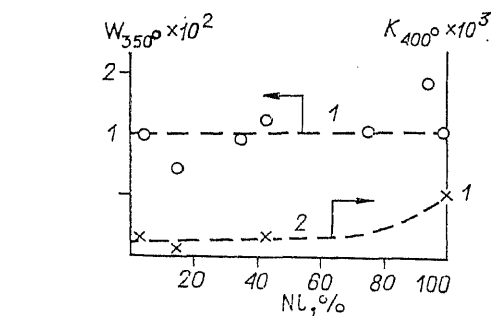
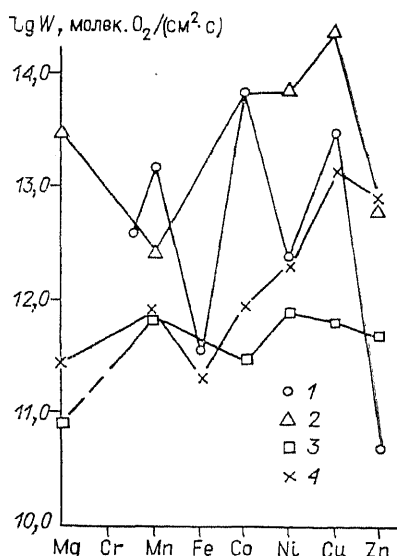


Рис. 8. Атомная каталитическая активность твердых растворов NiO в MgO.
1 — окисление водорода; 2 — гомообмен кислорода.

Рис. 7. Удельные каталитические активности окислов и шпинелей в отношении реакции окисления водорода.

1 — чистые окислы; 2 — кобальтиты; 3 — ферриты; 4 — хромиты.

киси никеля активных участников особой природы. Возможно, что результат для NiO связан с изменением состава поверхности катализатора вследствие сильного окисляющего воздействия реагирующего вещества.

В Институте катализа Кейер и сотрудники [34] для той же системы (NiO—MgO) нашли, что АКА никеля в отношении окисления CO при уменьшении концентрации никеля от 10 до 0,5% возрастает, но остается ниже, чем для чистой закиси никеля. Последнее обстоятельство было объяснено блокировкой CO₂, более прочно связываемой в присутствии окиси магния.

В нашей лаборатории Поповский и сотрудники [35] исследовали системы NiO—MgO в отношении реакций окисления водорода и гомообмена кислорода (рис. 8). В реакции окисления водорода АКА никеля сохраняет удовлетворительное постоянство в интервале от 5%-ного содержания никеля до чистой закиси никеля. Это свидетельствует о том, что ка-

Таблица 2

АКА солей переходных металлов в отношении некоторых реакций окисления (молекулы O₂/(с-атом))

Катализатор	Окисление CO (300°C, 1% CO)	Окисление H ₂ (300°C, 1% H ₂)	Гомомолекулярный обмен в кислороде (300°C, PO ₂ =10 торр)	Окисление CH ₃ OH (300°C, 2,2% CH ₃ OH)
CuO	1·10 ⁻¹	2·10 ⁻¹		0,29
CuSO ₄	2·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³		
CuCl ₂	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴		
Cu ₃ (PO ₄) ₂	7·10 ⁻²	2·10 ⁻³		
Fe ₂ O ₃	1·10 ⁻²		5·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻²
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	4·10 ⁻⁴		1,3·10 ⁻⁹	2,0·10 ⁻²
MoO ₃			3·10 ⁻¹⁰	1,1·10 ⁻³
Co ₃ O ₄			5·10 ⁻²	0,35
Co(MoO ₄)			1·10 ⁻⁸	1,4·10 ⁻²

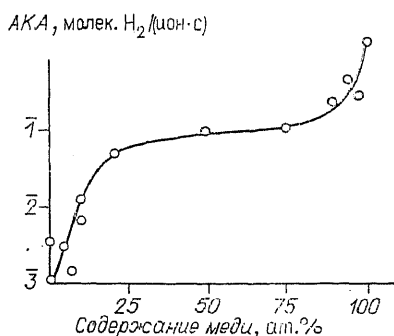


Рис. 9. Атомная каталитическая активность (АКА) твердых растворов CuO в MgO в отношении реакции окисления водорода.

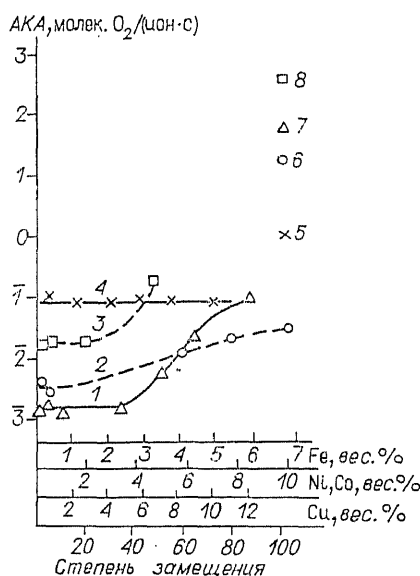


Рис. 10. Атомная каталитическая активность (АКА) железа, кобальта, никеля и меди в цеолитах в отношении реакции окисления CO . 1—4 — цеолиты с медью, никелем, кобальтом, железом соответственно; 5 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 6 — NiO ; 7 — CuO ; 8 — Co_3O_4 .

талитическая активность определяется числом катионов никеля на поверхности и не зависит от расстояния между ними и коллективизации электронов. В реакции гомообмена кислорода АКА несколько снижается с разбавлением, уменьшаясь в 3 раза при переходе от чистой закиси никеля к 5%-ному раствору. На чистой закиси никеля и твердых растворах с высокой концентрацией никеля обмен преимущественно протекает по третьему механизму с участием в каждом акте обмена двух атомов кислорода поверхности катализатора [5, 6]. С уменьшением концентрации никеля повышается доля второго механизма, идущего с участием в акте обмена лишь одного атома кислорода поверхности и при малых концентрациях никеля второй механизм становится преобладающим. Меньшая скорость реакции по второму механизму и приводит к уменьшению АКА никеля. Л. П. Давыдовой, В. В. Поповским, Т. М. Юрьевой и автором измерялась также АКА меди в области твердых растворов системы CuO-MgO в отношении реакции окисления водорода (рис. 9). При снижении концентрации меди активность резко падает и при 5%-ном содержании меди в твердом растворе АКА на три порядка ниже, чем у окиси меди. Отсюда можно заключить, что для окисления водорода изоляция ионов меди друг от друга подавляет каталитическую активность.

Те же катализаторы в отношении реакции окиси углерода с водяным паром обнаруживают более постоянную атомную каталитическую активность; в пределах гомогенности она меняется только в 2 раза.

АКА кобальта в твердых растворах в окиси магния при концентрациях до 10% в отношении окисления H_2 приблизительно постоянна, но на четыре порядка ниже, чем АКА на поверхности Co_3O_4 . В этих растворах кобальт находится в виде Co^{2+} .

Железо, растворенное в окиси магния, находится в виде ионов Fe^{3+} и по данным ЭПР при концентрациях до 6% преимущественно в форме изолированных ионов. АКА в отношении реакции окисления водорода приблизительно постоянна, немного меньше, чем у окиси железа, но несколько больше, чем у феррита магния.

К сожалению, количественная трактовка результатов исследования твердых растворов затрудняется возможностью образования скоплений ионов и отлечения поверхностной концентрации от объемной вследствие отклонений от равновероятного распределения.

Несомненно, однако, что АКА ионов переходных металлов в твердых растворах в окиси магния равна или меньше АКА в окислах. В некоторых случаях снижение очень велико — два и даже четыре порядка.

Ионы переходных металлов в цеолитах. Кристаллические цеолиты, содержащие ионы переходных металлов, обладают заметной каталитической активностью в отношении реакций окисления. Концентрация ионов переходных металлов в цеолитах может изменяться в широких пределах. В Институте катализа Ионе и др. [36] синтезировали цеолиты типа Y, содержащие ионы меди, никеля, кобальта, железа и других металлов от 2% до полного заполнения ионообменных участков. В процессе приготовления особое внимание уделялось сохранению кристаллической структуры цеолита. Каталитическая активность определялась в отношении реакции окисления CO (рис. 10), а в случае медных цеолитов также и для окисления водорода.

Для цеолитов меди, никеля и кобальта найдена АКА на несколько порядков ниже АКА окислов. Так, для медных цеолитов при малом содержании меди АКА на четыре порядка ниже, чем у окиси меди. С ростом концентрации меди АКА возрастает. Форма сигналов ЭПР позволяет заключить, что при малых концентрациях меди она находится в виде изолированных катионов, по-видимому, в местах S_1 , а при повышенных концентрациях образуются ассоциации в больших полостях цеолита (места S_{II} и S_{III}).

У цеолитов никеля с ростом концентрации никеля АКА возрастает в 10 раз и лежит между минимальным и максимальным значениями АКА медных цеолитов. Максимальное значение АКА никелевых цеолитов на три порядка ниже АКА закиси никеля. В цеолитах кобальта АКА кобальта возрастает с ростом концентрации в 10 раз, причем максимальная АКА кобальта в цеолитах в 2000 раз меньше АКА Co_3O_4 .

Иные зависимости обнаружены у цеолитов железа. Они готовились путем ионного обмена цеолита NaY с Fe^{3+} в виде азотнокислой соли при pH 4. В этих условиях трехвалентное железо связывается цеолитом не в виде Fe^{3+} , а преимущественно в форме ионов $Fe(OH)^{2+}$ [37]. Для каталитической активности, по-видимому, очень важно, что ионы железа в цеолите связаны не только с кислородами цеолитного каркаса, но и с кислородами, цеолиту не принадлежащими. АКА железа в цеолитах постоянна, не зависит от содержания железа и всего в 10 раз ниже АКА окиси железа. Хотя УКА окиси железа значительно ниже УКА окисей меди, никеля и кобальта, в цеолитах при малых концентрациях ионов металлов АКА железа много выше АКА меди, никеля и кобальта.

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что АКА переходного металла в зависимости от природы соединения, в которое он входит, может варьировать в пределах нескольких порядков. Наибольшие значения АКА наблюдались для катионов в простых окислах и для трехвалентных катионов в составе шпинелей. Наименее активны ионы переходных металлов, содержащихся в малых концентрациях в цеолитах. Значительно пониженной активностью по сравнению с окислами обладают и соли переходных металлов.

Наблюдаемые значительные различия значений АКА одного и того же металла могут быть обусловлены несколькими причинами: наруше-

нием возможности электронных переходов между катионами металла, изменением энергии отрыва электрона от катиона вследствие изменения эффекта поля лигандов, вариацией характера связи металл — кислород в поверхностном слое и др.

Для объяснения падения АКА ионов меди в твердых растворах и цеолитах с уменьшением концентрации естественно предположить, что каталитический процесс затрудняется при отсутствии соседних катионов. Действительно, если предположить стадийный механизм, то связывание молекулы кислорода требует перехода от катализатора четырех электронов, а связывание с окисляемым веществом одного атома кислорода — обратного перехода двух электронов. По мере уменьшения концентрации катионов металла, т. е. с увеличением их изоляции друг от друга, протекание этих процессов затрудняется.

Этого предположения недостаточно, однако, для объяснения всех экспериментальных данных. Так, АКА никеля в твердых растворах не снижается с разбавлением, в то время как в цеолитах это снижение значительно. Анализ полученных данных позволяет предположить, что АКА существенно зависит от характера связи металл — кислород, возрастая с увеличением ее ковалентности (окислы) и снижаясь с ростом ионности (соли, цеолиты).

Предположение о значении ковалентности связи металл — кислород для скорости электронных переходов подкрепляется и некоторыми общими соображениями. При электронных переходах в ковалентных системах возможно перераспределение электронной плотности между подсистемами, уменьшающее энергию перехода. Это уменьшение тем больше, чем больше обмен электронами, т. е. чем выше степень ковалентности связи. В окислах переходных металлов, где связь кислорода с металлом в значительной степени ковалентна, переход электрона от кислорода к катиону облегчается компенсирующим смещением электронных пар. В солях, где связь катиона с остальными компонентами преимущественно ионная, это компенсирующее смещение много меньше и энергетические затраты, связанные с электронным переходом, соответственно выше. В цеолитах никеля, кобальта и отчасти меди при малых концентрациях металлы находятся в виде отдельных ионов, связанных с кислородом каркаса цеолита чисто ионной связью. С увеличением степени обмена катионы связываются в частично гидролизованной форме и при дегидратации могут взаимодействовать друг с другом, образуя комплексы, в которых катионы частью связаны с кислородом, не принадлежащим цеолиту. Естественно допустить, что связь этого кислорода с катионами приближается по характеру к связи в окислах, т. е. более ковалентна, чем связь с кислородом каркаса цеолита. Кислород, не связанный с цеолитом, более реакционноспособен, и АКА таких катионов выше, чем связанных только с кислородом цеолита. По мере роста степени обмена доля катионов, связанных с кислородом, не принадлежащим цеолиту, возрастает, и наблюдаемая усредненная АКА повышается. Отсутствие зависимости АКА от степени обмена у цеолитов железа объясняется тем, что соли железа гидролизуются в большей степени и с самого начала фиксируются в форме ионов $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. В результате все ионы железа, как было указано выше, частично связаны с кислородом, не принадлежащим цеолиту. Связь ионов железа с этим кислородом более ковалентна, и он с большей скоростью взаимодействует с окисляемым веществом, благодаря чему АКА железа в цеолитах выше, чем меди, никеля и кобальта. Одинаковый характер связи ионов железа с кислородом при разных концентрациях приводит к по-

стоянству АКА и энергии активации. Связь ионов железа с реакционно-способным кислородом объясняет и относительно малое различие АКА железа в цеолитах и в окиси железа.

В шпинелях оттягивание электронных пар к трехвалентным катионам приводит к тому, что связь кислорода с Me^{3+} становится более ковалентной, чем связь с Me^{2+} . В результате кислород, связанный с трехвалентным металлом, более реакционноспособен, и каталитические свойства шпинелей определяются природой трехвалентного иона, а свойства двухвалентного оказываются подавленными. В отдельных случаях, если энергия электронного перехода для двухвалентного иона особенно благоприятна, возможны отклонения от этого правила, как это, например, наблюдается для хромита меди.

Во всех исследованных нами катализаторах АКА иона металла не превышала значительно активность металла в форме окисла. Это объясняется тем, что из рассмотренных систем наиболее ковалентны связь металл — кислород в окислах. Более ковалентной может быть связь кислород — переходный элемент, когда последний образует металлическую фазу. Согласно Томпкинсу [38], из данных по изменению потенциала поверхности при адсорбции можно заключить, что связь кислорода, адсорбированного на поверхности переходных металлов, в основном ковалентна, с небольшой ионной составляющей. С этим, вероятно, и связана высокая каталитическая активность металлов в отношении рассмотренных реакций окисления, значительно превышающая активность окислов. Так, хорошо известна очень высокая каталитическая активность платины и некоторых платиноидов в отношении реакции окисления водорода. Исследование каталитической активности других металлов в отношении реакций окисления затрудняется их быстрым окислением в окислительной среде. В нашей лаборатории Хасин и Старостина [39] исследовали активность пленок никеля в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода. На свежеприготовленной пленке никеля эта реакция при комнатной температуре начинает протекать с очень большой скоростью, но в результате необратимого связывания кислорода скорость реакции быстро падает и при образовании фазы окисла на несколько порядков ниже первоначальной.

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для большинства окисных катализаторов селективного действия продукты полного окисления в небольшой части образуются параллельно с целевым продуктом неполного окисления и главным образом в результате последовательного окисления этого продукта. В соответствии с этим катализаторы высокой селективности должны обеспечивать достаточную скорость окисления исходного вещества в продукт неполного окисления при очень малой скорости окисления этого вещества в продукты полного окисления. Скорость окисления определяется, с одной стороны, энергией связи кислорода с катализатором, возрастая с ее уменьшением, с другой — характером взаимодействия с катализатором окисляемого вещества. Роль первого фактора для реакций селективного окисления можно сформулировать достаточно четко. Энергия связи кислорода с катализатором не должна быть слишком малой, так как в противном случае будут

быстро окисляться ценные продукты промежуточного окисления, но не должна быть и слишком высокой, чтобы была достаточной скорость окисления исходного вещества. Применение окислов со слабой энергией связи кислорода неизбежно приводит к сгоранию продуктов парциального окисления. При окислении метанола на окисных катализаторах с повышением энергии связи кислорода с катализатором общая скорость окисления уменьшается, а избирательность возрастает [40]. Сходные результаты были получены и другими исследователями [41]. Указанная зависимость от энергии связи кислорода наблюдается и для окислов одного и того же металла.

Энергия связи кислорода не является единственным фактором, определяющим избирательность катализаторов парциального окисления. Не меньшее значение имеет и характер взаимодействия с катализатором окисляемого вещества. В этом нетрудно убедиться из сопоставления активностей окислов металлов 4-го периода в отношении окисления различных соединений в реакционных смесях с избытком кислорода, представленных на рис. 4. В общем обнаруживается аналогия в действии различных катализаторов, связанная с изменением энергии связи кислорода и проявляющаяся в пилообразной форме линий активности. Вершины зубцов этих линий отвечают окислам с минимальной энергией связи кислорода — MnO_2 , Co_3O_4 и CuO . Скорости окисления различных веществ на одинаковых катализаторах отличаются на несколько порядков. Если измерять скорости числом молекул прореагировавшего кислорода, то из исследованных веществ с наибольшей скоростью окисляются метиловый спирт и ацетилен, а с наименьшей — метан.

Вместе с тем наблюдаются и резкие отклонения от указанной общей тенденции. Так, УКА окиси меди в отношении окисления метана оказалась резко пониженной, а каталитическая активность пятиокиси ванадия в отношении той же реакции вообще не была обнаружена даже при повышенных температурах. При этом УКА той же пятиокиси ванадия, а также и двуокиси титана резко повышена в отношении реакций окисления бензола и метилового спирта, протекающих на этих катализаторах с образованием значительных количеств продуктов неполного окисления.

Эти аномалии, несомненно, связаны с различным взаимодействием с катализаторами окисляемых веществ, неблагоприятным в случае окисления метана на CuO и V_2O_5 и благоприятным при окислении на V_2O_5 и TiO_2 бензола и метилового спирта. Если бы это взаимодействие не оказывало влияния или это влияние не различалось заметно для разных катализаторов, то относительные активности и селективности в рассматриваемом ряду катализаторов были бы одинаковыми для разных реакций. Отсюда можно заключить, что условием высокой селективности катализатора является, кроме отсутствия кислорода со слабой энергией связи, благоприятное взаимодействие с окисляемым веществом, обеспечивающее высокую скорость реакции первичного окисления при наличии только прочно связанного кислорода. Действительно, катализаторы высокой избирательности при окислении определенного вещества характеризуются повышенной скоростью окисления именно этого вещества. Так, переход от окиси железа к молибдату железа — селективному катализатору получения формальдегида — приводит к резкому падению каталитической активности в отношении окисления CO и гомомолекулярного обмена кислорода и одновременно к увеличению скорости окисления метилового спирта (см. табл. 2).

В отношении факторов, определяющих это благоприятное взаимодействие, высказывались различные предположения — оптимальные значения работы выхода электрона, кислотности поверхности, соответствие геометрических параметров и др. Эти подходы не привели, однако, к однозначному объяснению и возможности предвидения.

Обращает на себя внимание сходство состава активного компонента большинства промышленных катализаторов парциального окисления. Так, при окислении ароматических углеводородов в состав активного компонента входит пятиокись ванадия в комбинации с сульфатом и пиросульфатом калия (получение фталиевого ангидрида окислением нафталина), окисью молибдена (образование малеинового ангидрида при окислении бензола), двуокисью титана (фталиевый ангидрид из ортоксилла), окисью железа (антрахинон из антрацена). При селективном окислении метилового спирта, олефинов и парафинов, а также окислительном аммолизе активный компонент содержит обычно трехокись молибдена в форме различных молибдатов, реже антимолаты и уранаты. При этом наибольшая активность и селективность достигается для равных реакций при введении в состав катализатора различных молибдатов. Так, при получении формальдегида из метанола в состав катализатора входит молибдат железа, при получении акролеина из пропилена, а также при окислительном аммолизе пропилен — молибдат висмута, при окислении пропилен до акриловой кислоты — молибдат кобальта, при окислительном дегидрировании парафинов — молибдат никеля и т. п. В реакционных смесях с относительно малым содержанием кислорода достаточной селективностью обладают и некоторые низшие окислы переходных металлов — Fe_3O_4 , Cu_2O и др.

Выявление причин этой специфичности и ее зависимости от характера взаимодействия окисляемого вещества с катализатором и является первоочередной задачей теории селективного окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воеводский В. В., Волькенштейн Ф. Ф., Семенов Н. Н. // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — С. 423—440.
2. Поляков М. В. // Журн. Русск. физ.-хим. о-ва. — 1927. — Т. 59. — С. 847—849; Журн. физ. химии. — 1932. — Т. 3. — С. 201—203; Успехи химии. — 1948. — Т. 17, № 3. — С. 351—369.
3. Боголюбская М. Л., Ковальский А. А. // Журн. физ. химии. — 1946. — Т. 20, № 11. — С. 1325—1331.
4. Boreskov G. K. // Advances in Catal. — 1964. — V. 15. — P. 285—339.
5. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1964. — Т. 5, № 4. — С. 624—629.
6. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. // Проблемы кинетики и катализа. — 1968. — Т. 12. — С. 155—159.
7. Boreskov G. K. // Disc. Faraday Soc. — 1966, N 41. — P. 263—276.
8. Панкратьев Ю. Д., Боресков Г. К., Соловьев В. И. и др. // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 184, № 3. — С. 611—614.
9. Сазонов В. А., Поповский В. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1968. — Т. 9, № 2. — С. 307—312.
10. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 2. — С. 374—382.
11. Wagner C., Hunfies K. // Z. Elektrochem. — 1938. — Bd 44. — P. 172.
12. Брунс Б. П. // Журн. физ. химии. — 1947. — Т. 21, № 9. — С. 1011—1017.
13. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. — М.—Л.: Госхимиздат, 1954. — 348 с.
14. Rojter V. A. // Actes du II Congres de Catalyse. — Paris, 1961. — V. 1. — P. 759—770.
15. Ройтер В. А., Юза В. А. // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3, № 3, С. 343—352.

16. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 10, № 4. — С. 852—862; 1970. — Т. 11, № 4. — С. 969—978; С. 979—988; 1972. — Т. 13, № 1. — С. 145—153.
17. Боресков Г. К., Поповский В. В., Мамедов Э. А. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 197, № 2. — С. 373—376.
18. Хасин А. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 3. — С. 613—620; J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. — 1968. — V. 16, N 1. — P. 477—489.
19. Боресков Г. К., Маршнев В. И., Соколовский В. Д. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 199, № 5. — С. 1091—1093.
20. Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Сергеева А. С. // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 6. — С. 1476—1479.
21. Рачковский Э. Э., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 6. — С. 1410—1418.
22. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Грувер В. Ш. // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 4. — С. 862—869.
23. Jiru P., Wichterlova B., Tichy Y. // Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis. — Amsterdam, 1965. — V. 1. — P. 199—211.
24. Batist P. H. A., Captenins C. Y., Lippens B. C., Schuit G. C. A. // J. Catal. — 1967. — V. 7, N 1. — P. 33—49.
25. Щукин В. П., Веняминнов С. А., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 5. — С. 1236—1242.
26. Боресков Г. К., Веняминнов С. А., Щукин В. П. // Докл. АН СССР. — 1970. — Т. 192, № 4. — С. 831—835.
27. Поповский В. В., Боресков Г. К., Дзевенцки З. и др. // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12, № 4. — С. 979—984.
28. Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А. // Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу. — М., 1970. — Т. 1. — С. 343—354.
29. Андрушкевич Т. В., Боресков Г. К., Поповский В. В. и др. // Кинетика и катализ. — 1968. — Т. 9, № 3. — С. 595—604.
30. Боресков Г. К., Поповский В. В., Лебедева Н. И. и др. // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 5. — С. 1253—1262.
31. Андрушкевич Т. В., Поповский В. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 6, № 5. — С. 860—863.
32. Боресков Г. К., Дзисляк А. П., Касаткина Л. А. // Кинетика и катализ. — 1963. — Т. 4, № 3. — С. 388—394.
33. Cimino A., Schiavello M., Stone F. S. // Disc. Faraday Soc. — 1966. — N 41. — P. 350; Cimino A., Bosco R., Indovina V., Schiavello M. // J. Catal. — 1966. — V. 5, N 2. — P. 271—278; Cimino A., Indovina V., Pepe F., Schiavello M. // J. Catal. — 1969. — V. 14, N 1. — P. 49—54.
34. Кейер Н. П., Сазонова И. С., Бунина Р. В. // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 5. — С. 1036—1042.
35. Поповский В. В., Боресков Г. К., Музыкантов В. С. и др. // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 3. — С. 727—734.
36. Боресков Г. К., Бобров Н. Н., Максимов Н. Г. и др. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 201, № 4. — С. 887—891.
37. Малашевич Л. Н., Левина С. А., Ермоленко Н. Ф. // Кол. журн. — 1969. — Т. 31, № 4. — С. 543—547.
38. Tompkins F. C. // The Solid-Gas Interface. — N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1967. — V. 2. — P. 765.
39. Старостина Т. С., Хасин А. В., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1967. — Т. 8, № 4. — С. 942—943.
40. Боресков Г. К., Попов В. И., Бибин В. Н., Козишников Э. С. // Кинетика и катализ. — 1967. — Т. 9, № 4. — С. 796—803.
41. Захтлер В. М. Х., Доргело Г. Я. Х., Фаренфорт Я., Воорхеде Р. Я. Х. // Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу. — М., 1970. — Т. 1. — С. 355—365.

9. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

[Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21, № 1. — С. 5—16]

Сущность действия твердых катализаторов в гетерогенном катализе, так же как и в других формах катализа, заключается в промежуточном химическом взаимодействии катализатора с реагентами.

Это представление разделяется сейчас всеми исследователями, но его признание потребовало длительного времени и было связано с острыми дискуссиями. Даже в настоящее время химическое взаимодействие катализатора с реагентами часто рассматривается односторонним образом. Учитывается изменение состава реакционной системы в результате химического взаимодействия с катализатором и совершенно игнорируется изменение катализатора под воздействием реакционной среды. В действительности в системе твердый катализатор — реагенты химические превращения испытывают не только реагенты под воздействием катализатора, но и катализатор в результате химического взаимодействия с реагентами. В условиях проведения каталитической реакции катализаторы обычно лабильны, в них могут происходить перемещения приповерхностных атомов, изменяющие структуру и состав поверхности, меняться соотношения компонентов в результате взаимодействия с реагентами, а также химические изменения приповерхностного слоя глубинных частей.

Многочисленные наблюдения над катализаторами различных классов показали, что эти изменения всегда имеют место и в большинстве случаев приводят к существенным изменениям каталитических свойств. Приведу несколько примеров.

Уже давно были установлены глубокие структурные изменения, испытываемые массивными катализаторами (платина, сплавы металлов платиновой группы, серебро, медь) при их использовании в качестве катализаторов высокотемпературных реакций. Рогинский и Шехтер с сотрудниками впервые использовали для наблюдения этих изменений электронный микроскоп. За последние годы это явление подробно изучали Шмидт и сотрудники, используя катализаторы в форме монокристаллических сфер и применяя для исследования структурных изменений сканирующий электронный микроскоп [1]. Интересное исследование по этому вопросу с использованием различных методов опубликовано Кнаптоном [2]. Были исследованы характер структурных изменений и природа преимущественно развивающихся граней и показано, что наблюдаемые изменения в сильнейшей степени зависят от каталитической реакции и, что особенно важно, от состава реакционной смеси.

Дифракция медленных электронов позволила установить, что структурные изменения происходят и при менее высоких температурах, близких к комнатной. Так, во многих случаях менее плотные грани самопроизвольно перестраиваются в более плотные, обладающие меньшей свободной поверхностной энергией. Этому процессу способствует хемосорбция некоторых газов. В Институте катализа Савченко и сотрудники [3] установили, что хемосорбция кислорода способствует реконструкции граней (110) и (100) никеля с образованием более плотной фасетированной грани, имитирующей (111). Ивановым [4] показано, что под влиянием кислорода происходит реконструкция грани (110) иридия с образованием микрофасеток с гранями (111) с глубиной около 5 межплоскостных расстояний.

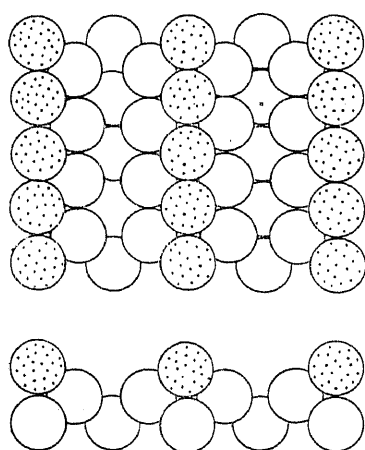


Рис. 1. Микрофасетирование грани (110) Ir с имитацией грани (111).

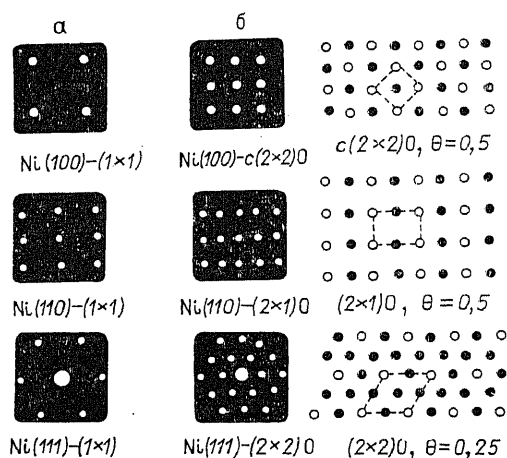


Рис. 2. Смещение атомов никеля при адсорбции кислорода на разных гранях монокристалла.

а — атомы никеля; б — атомы кислорода.

Интересно, что реконструкция вызывается небольшими количествами кислорода, составляющими около 1% монослоя [4] (рис. 1). Блэкли и Саморджи [5] исследовали реконструкцию поверхности 22 срезов монокристалла платины, сделанных под небольшими углами к простейшим граням. Оказалось, что характер реконструкции резко меняется в зависимости от покрытия поверхности кислородом или углеродом.

Смещение поверхностных атомов металла наблюдается при реконструктивной адсорбции. На рис. 2 показано смещение атомов различных граней никеля при адсорбции кислорода: графики *а* отвечают дифракционным картинам чистых поверхностей граней, графики *б* — те же грани после адсорбции кислорода; справа приведены схемы расположения атомов никеля и кислорода в поверхностном слое. Для граней (100) и (110) надежно доказано смещение атомов никеля при образовании кислородсодержащих структур.

Изменение свободной поверхностной энергии металла в результате хемосорбции меняет сравнительную устойчивость граней разных индексов. Так, Дадаян и др. [6] наблюдали при хемосорбции кислорода перестройку поверхностного слоя наиболее устойчивой грани (111) никеля в структуру грани (100) $c(2 \times 2)O$ (рис. 3). На рис. 4 приведена схема перемещения атомов никеля при этой реконструкции. Сходную перестройку грани (111) никеля наблюдал Мак-Керролл, нашедший, что хемосорбция серы делает грань никеля (100) более устойчивой, чем наиболее плотная грань (111) [7].

Исследования сплавов показали, что под влиянием реакционной смеси меняется состав поверхности твердых сплавов, который может отличаться от состава в объеме. Изменение состава поверхности определяется достижением минимума свободной поверхностной энергии, и в соответствии с этим поверхность обогащается в вакууме компонентом с меньшей теплотой сублимации. В реакционной среде поверхностная свободная энергия изменяется в результате хемосорбции, и на поверхности выгоднее находиться компоненту сплава с более высокой энергией хемо-

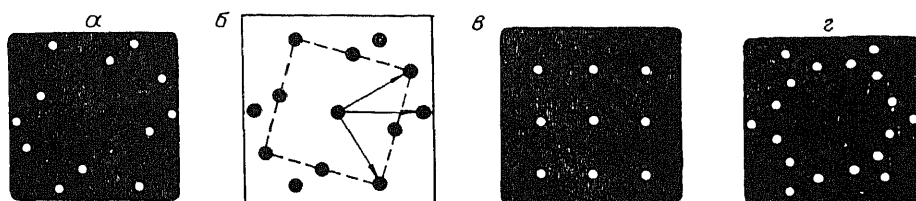


Рис. 3. Перестройка грани (111) никеля в структуру (100) — $c(2 \times 2)O$.
 α — домены $Ni(100) - c(2 \times 2)O$, ориентированные в одном из трех кристаллографически равноценных направлений на грани $Ni(111)$; б — схема дифракционной картины, соответствующая α; в — $Ni(100) - c(2 \times 2)O$ на грани $Ni(100)$; г — домены $Ni(100) - c(2 \times 2)O$ на грани $Ni(111)$, ориентированные под углом 60° друг к другу.

сорбции. Фербик и Захтлер [8] установили для платинооловянных сплавов, что в вакууме их поверхность обогащена по сравнению с объемом оловом, в атмосфере же окиси углерода поверхность обогащается платиной. Смещение атомов металлов обычно ограничивается неглубоким приповерхностным слоем, но с повышением температуры глубина этого слоя в соответствии с ростом подвижности атомов может возрастать.

Многочисленные наблюдения, аналогичные приведенным выше, показывают, что поверхность металлов при осуществлении каталитических реакций нельзя рассматривать как стабильную. Атомы на поверхности подвижны и, взаимодействуя с компонентами реакционной смеси, меняют свое положение. В результате в соответствии с изменениями состава реакционной смеси меняются состав и строение поверхностного слоя катализатора.

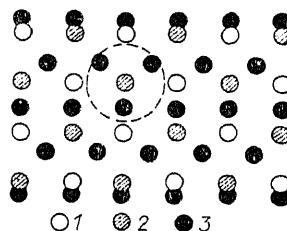
Значительное влияние на каталитические свойства оказывает и поглощение реагентов. Так, например, при осуществлении реакции взаимодействия водорода с кислородом каталитические свойства чистых металлов существенно отличаются от свойств металлов, поглотивших кислород или водород [9—11].

Поглощение водорода металлическими катализаторами при гидрогенизации и влияние этого водорода на каталитические свойства металлов были установлены Сокольским и сотрудниками [12].

Для окисных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при вариации состава реакционной смеси наблюдаются значительные изменения содержания кислорода в приповерхностном слое и вызванные этим изменения каталитических свойств. Так, удаление кислорода из окисных железосурьмяных или кобальт-молибденовых катализаторов приводит к значительному увеличению энергии связи кислорода на поверхности (рис. 5) [13]. На рис. 6 представлены изменения химического состава поверхности и каталитических свойств железосурьмяных катали-

Рис. 4. Схема смещения атомов при реконструкции рис. 3.

1—2 — атомы O и Ni в структуре $Ni(100) - c(2 \times 2)O_{\text{chem}}$; 3 — атомы Ni в решетке $Ni(111)$.



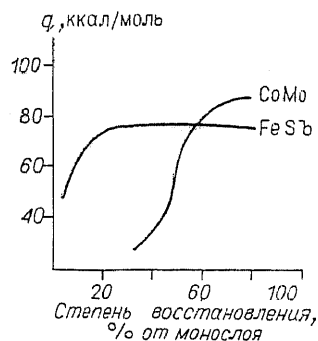


Рис. 5. Изменение энергии связи кислорода на поверхности окисных железосурьмяных и кобальт-молбденовых катализаторов в результате восстановления.

заторов окислительного дегидрирования бутилена при изменении состава реакционной смеси, полученные Веняминовым и сотрудниками [14]. С уменьшением избытка кислорода в реакционной смеси увеличивается восстановление поверхности катализатора и соответственно резко снижается каталитическая активность и возрастает селективность. В случае окисно-железных катализаторов это приводит к фазовому превращению катализатора (рис. 7) [15]. Недавно Садыковым с сотрудниками в Институте катализа исследовано изменение свойств окислов марганца в процессе осуществления каталитического окисления окиси углерода. Наряду с исследованием каталитической активности импульсным методом производились измерения электрохимического потенциала, характеризующего летучесть кислорода поверхности катализатора. Исходные окислы представляли β -фазы MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и кубическую MnO . Результаты, представленные на рис. 8, показывают, что конечные значения как каталитической активности, так и электрохимического потенциала близки, хотя исходные значения для разных окислов различаются значительно. Изменения измеряемых величин с увеличением числа импульсов немонотонны и для некоторых окислов проходят через максимум [16]. Для всех окислов конечный стационарный состав близок к Mn_3O_4 — $\text{Mn}_3\text{O}_{4,5}$.

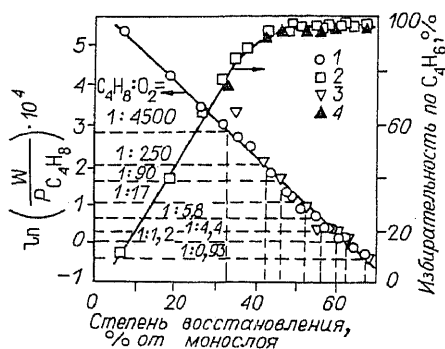


Рис. 6. Изменение активности и степени восстановления стационарно работающего катализатора при вариации состава реакционной смеси.

1 — активность; 2 — избирательность при восстановлении окисленного катализатора смесью $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{He}$; 3 — активность; 4 — избирательность катализатора, работающего в стационарных условиях.

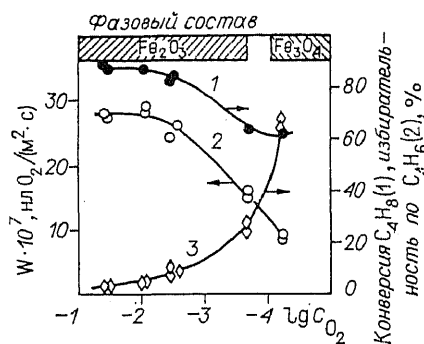


Рис. 7. Влияние состава реакционной смеси на активность, избирательность и фазовый состав окисно-железных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования бутена-1 (365°C).

1 — конверсия бутена; 2 — скорость реакции (W); 3 — избирательность по дивинилу.

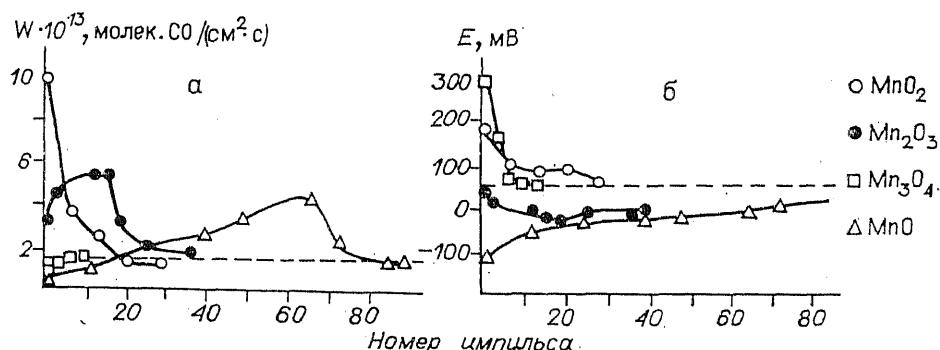


Рис. 8. Изменение УРА (а) и электрохимического потенциала (б) оксидов марганца в процессе окисления СО.

Воздействие реакционной среды на катализатор происходит и в реакциях кислотно-основного гетерогенного катализа. При этом может изменяться степень гидратации кислотных центров, соотношение числа бренstedовских и льюисовских центров, координационная ненасыщенность катионов и другие свойства.

Я привел лишь отдельные примеры из очень большого числа экспериментальных данных. Их совокупность свидетельствует о том, что поверхность твердых катализаторов не может быть охарактеризована постоянными, заранее заданными свойствами, не зависящими от состава реакционной среды. Наоборот, твердые катализаторы являются лабильными компонентами реакционной системы, чувствительными к изменениям состава реакционной среды, температуры и других параметров. Это заключение справедливо для большинства каталитических систем, во всяком случае при повышенных температурах. В этих условиях справедливо следующее правило.

Твердые катализаторы под воздействием реакционной смеси меняют химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное стационарное состояние катализатора, не зависящее от его исходного состояния.

Важным фактором с точки зрения как общих закономерностей гетерогенного катализа, так и практических расчетов нестационарных процессов является скорость достижения стационарного состояния. При изменении свойств катализаторов, связанных с изменениями строения поверхности и состава приповерхностного слоя, приближение к стационарному состоянию всегда включает стадии, отличные от стадий стационарной каталитической реакции, хотя отдельные стадии и могут совпадать. Так, например, если стационарное состояние отличается от исходного увеличенным содержанием кислорода в приповерхностном слое окисного катализатора, то приближение к стационарному состоянию может включать стадии диссоциативной хемосорбции кислорода и его внедрение в приповерхностный слой, связанное с перемещением катионов. Из них только первая стадия совпадает со стадией каталитической реакции, вторая же в каталитическую реакцию не входит. Скорость релаксации не определяется поэтому механизмом и кинетикой каталитической реакции. И наоборот, процессы релаксации, связанные с изменением катализатора,

не могут быть использованы для изучения механизма и кинетики каталитической реакции.

В большинстве случаев приближение к стационарному состоянию осуществляется медленнее каталитической реакции. Следует оговориться, что медленность релаксации не может служить однозначным доказательством изменений свойств катализатора под влиянием реакционной среды. Недавно в Институте катализа Яблонский и др. [17] показали, что и при отсутствии такого воздействия для сложных реакций вблизи критических переходов возможны очень медленные релаксации.

Время релаксации следует оценивать в сравнении с длительностью проведения каталитического процесса. При повышенных температурах время установления стационарного состояния катализатора (время релаксации) может быть много меньше времени проведения реакции. В этом случае из сформулированного выше правила вытекают два важных следствия: 1) приблизительное постоянство удельной каталитической активности; 2) влияние изменений катализатора на кинетику реакций гетерогенного катализа.

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Серьезной проблемой в развитии теории гетерогенного катализа была зависимость каталитических свойств от структуры поверхности твердых катализаторов. В течение длительного времени после введения Тейлором представления об активных центрах и неоднородности поверхности структурным факторам в теории гетерогенного катализа придавалось основное значение. Высказывались мнения, что каталитическими свойствами обладают лишь определенные кристаллографические элементы кристаллов (углы, ребра), богатые свободной энергией дислокации (Рогинский), ансамбли из небольшого числа атомов, не входящих в кристаллическую решетку (Кобозев).

Основное внимание уделялось этим предполагаемым активным структурам, и химические свойства отошли на второй план. Количественные оценки стали возможными после разработки надежных адсорбционных методов измерения поверхности твердых катализаторов. С их помощью, начиная с 1945 г., в НИФХИ им. Л. Я. Карпова проводились исследования многих катализаторов в отношении различных реакций. Обобщение полученных результатов [18] позволило заключить, что при неизменности химического состава каталитическая активность единицы доступной поверхности, названная нами удельной каталитической активностью (УКА), для большого числа исследованных металлических и окисных катализаторов оказалась приблизительно постоянной при значительной вариации величины поверхности, размера кристаллов и условий приготовления. В свете господствовавших в то время представлений этот результат оказался неожиданным. Его можно, однако, легко объяснить исходя из сформулированного выше правила о воздействии реакционной смеси на свойства твердых катализаторов. Действительно, под воздействием реакционной смеси катализаторы одинакового химического состава должны приходить в одинаковое стационарное состояние независимо от исходного состояния поверхности, определяемого условиями приготовления и предварительной обработки. Отсюда вытекают и границы возможного постоянства УКА, определяемые скоростью достижения стационарного состояния катализатора. При повышенных температурах и протекании реакции

по отдельному механизму облегчается достижение стационарного состояния поверхности катализатора, что обеспечивает приблизительное постоянство УКА. Наоборот, при пониженных температурах, особенно в случае слитного механизма, реконструкция поверхности замедлена и можно ожидать зависимости УКА от исходного состояния поверхности катализатора.

Проверяя постоянство УКА металлических катализаторов, Будар [49] обнаружил для некоторых реакций значительное отклонение от этого правила. На основе этих данных Будар предложил различать две группы каталитических реакций: структурно-нечувствительные, протекающие на всей поверхности катализатора, для которых справедливо правило приблизительного постоянства УКА, и структурно-чувствительные, которые осуществляются лишь на отдельных участках поверхности катализатора определенной структуры. Для последних имеет место отклонение от правила постоянства УКА вследствие вариации концентрации этих особых участков. В свете изложенных данных об изменениях катализаторов под воздействием реакционной среды формулировка Будара требует исправления. Можно согласиться с протеканием некоторых каталитических реакций преимущественно на определенных структурных элементах поверхности катализатора. Это подтверждается различием активности граней монокристаллов металлов разных индексов, а также особыми свойствами ступенчатых граней [20]. Однако постоянство УКА определяется не тем, что реакция протекает на всей поверхности, а одинаковой стационарной структурой поверхности, достигаемой в результате воздействия реакционной смеси независимо от различий исходного состояния.

Для большинства промышленных катализаторов, работающих при повышенных температурах, время установления стационарного состояния невелико по сравнению с длительностью работы, и правило постоянства УКА может служить надежной основой для разработки оптимальных методов их приготовления.

Необходимо заметить, что все сказанное справедливо для однокомпонентных катализаторов и для двухфазных, если каталитические свойства фаз существенно различаются, например, при нанесении активного компонента в форме отдельной фазы на инертный носитель. Экспериментальные исследования показали, что для металлов УКА сохраняет постоянство вплоть до размеров кристаллов больше 3 нм. При снижении размера кристаллов иногда наблюдаются отклонения как в сторону увеличения УКА, так и в сторону ее уменьшения. Приведу некоторые данные, полученные в Институте катализа. На рис. 9 показаны УКА платины, нанесенной на $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21]. Платина наносилась из раствора *бис*-(π -металлил) платины в пентане, а также из раствора платинохлористоводородной кислоты, и для вариации дисперсности прокаливалась при различных температурах. УКА не меняется существенно при уменьшении размера кристаллов до 3 нм, а при дальнейшем уменьшении размеров резко снижается более чем на порядок. При нанесении платины на силикагель УКА сохраняется постоянной. На рис. 10 приведено изменение каталитической активности никеля на различных носителях в зависимости от дисперсности в отношении реакции гидрогенолиза этана [22]. Каталитическая активность отнесена к единице поверхности кристаллов никеля (УКА). И в этом случае УКА остается приблизительно постоянной до дисперсности 0,95, отвечающей размерам кристаллов около 1,5 нм, а при большей дисперсности возрастает в 3 раза. Эти изменения, вероятно, связаны с

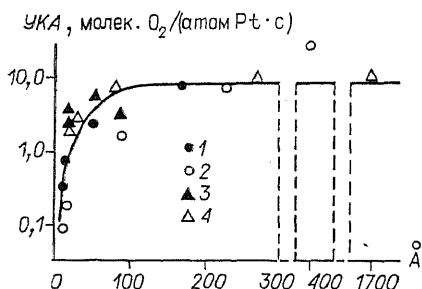


Рис. 9. УКА платины, нанесенной на $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в зависимости от размера кристаллов в отношении реакции окисления водорода.

1, 2 — $\text{Pt}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$; 3, 4 — H_2PtCl_6 ; 1, 3 — прокаливание в водороде; 2, 4 — на воздухе.

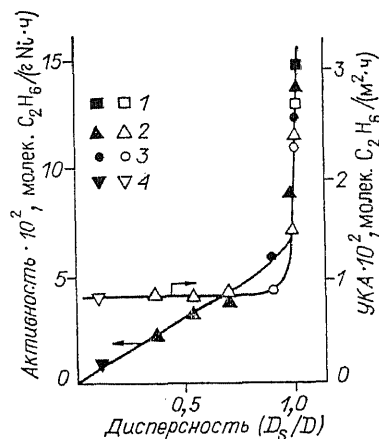


Рис. 10. УКА никеля, нанесенного на различные носители, в зависимости от дисперсности в отношении реакции гидрогенолиза этана.

1, 2 — Ni/SiO_2 из $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$; 3 — $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ из $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$; 4 — Ni/SiO_2 из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

взаимодействием с носителем, тем большим, чем выше дисперсность, и необходимым для устойчивости катализатора. Это означает, что каталитические свойства таких катализаторов уже не определяются только металлом, а должны зависеть от природы носителя и характера его взаимодействия с металлом.

В этой связи интересны результаты Канера и Сэйерса [23], полученные при исследовании дисперсной платины на окиси алюминия рентгено-спектральным методом (EXAFS). Они нашли, что в кристаллах меньше 2 нм обнаруживается дефицит электронов, переходящих, вероятно, в окись алюминия. С уменьшением размера кристаллов электронная дефицитность возрастает. Обнаружена корреляция между электронной дефицитностью и УКА платины в отношении реакции окисления аммиака.

Каталитические свойства многокомпонентных катализаторов часто определяются образованием определенного химического соединения. Правило постоянства УКА в этом случае надо относить к поверхности этого соединения, если оно образует отдельную фазу.

Если активный компонент распределяется в объеме или по поверхности носителя, не образуя отдельной фазы, то каталитическая активность, отнесенная к одному атому активного компонента, доступного для реагирующих веществ, может изменяться в широких пределах в зависимости от природы и координации окружающих частиц, как это показано на примере цеолитов и твердых растворов, содержащих ионы переходных металлов.

Во всех случаях, когда правило приблизительного постоянства УКА справедливо, оно не исключает возможности преимущественного протекания реакции на некоторых особых по своей структуре местах поверхности, концентрация которых в стационарном состоянии одинакова, хотя и может быть очень малой. В последнее время развивается стремление специально создавать устойчивые, каталитически активные образования путем закрепления на поверхности носителей комплексов определенного состава, образования кластеров из нескольких одинаковых или различных атомов переходных металлов и т. п. В соответствии с этим возникает

и новый, более глубокий этап развития теории, направленный на выявление зависимости атомной каталитической активности компонентов этих образований от их состава, строения, координационной ненасыщенности и других факторов.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

В классической кинетике реакций гетерогенного катализа, обычно называемой кинетикой Лэнгмюра — Хиншельвуда, принимается, что элементарные превращения происходят между хемосорбционными частицами без или с участием молекул реакционной смеси. При этом предполагается равноценность всех участков поверхности катализатора и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности различными адсорбентами. Экспериментальные исследования показали, что это предположение в большинстве случаев неверно: тем не менее кинетические уравнения, выведенные на этой основе, широко используются для большого числа каталитических реакций.

Отказ от предположения об однородности поверхности значительно усложняет задачу; закономерности классической кинетики можно теперь применять лишь к бесконечно малой доле участников поверхности катализатора с одинаковыми свойствами с последующим интегрированием по всей поверхности, принимая определенное распределение неоднородности. В этом направлении было проведено большое число исследований, главным образом советскими учеными (М. И. Темкин, Б. Я. Зельдович, С. З. Рогинский и др.), нашедшими для различных предполагаемых распределений неоднородности выражения для равновесия и кинетики хемосорбции и кинетики некоторых каталитических реакций (синтез аммиака, конверсия окиси углерода и др.).

При выводе кинетических уравнений как в классической кинетике, так и при учете неоднородности поверхности катализатора делается предположение о неизменности твердого катализатора и независимости его свойств от состава реакционной смеси и ее воздействия на катализатор. Как показано выше, это условие обычно не выполняется. В таком случае при изменении состава реакционной смеси скорость реакции меняется также в результате изменения свойств катализатора. Другими словами, зависимость скорости реакции от концентраций реагентов должна включать два множителя, из которых один — $f(C_i, \Theta_i)$ — определяется стехиометрией образования активного комплекса, а второй — $\varphi(C_i)$ — влиянием состава реакционной смеси на свойства катализатора [24]:

$$r = kf(C_i, \Theta_i) \cdot \varphi(C_i). \quad (1)$$

При изучении кинетики в условиях достижения стационарного состояния для каждого состава реакционной смеси и температуры найденное кинетическое уравнение будет отвечать произведению указанных функций. Если же скорости реакции измерять при постоянном составе катализатора, то зависимость от концентраций будет отвечать только первой функции, которая и соответствует истинному механизму каталитического процесса. Экспериментальное разделение зависимости скорости реакции от концентраций на две функции представляет собой сложную задачу,

решение которой возможно лишь при скорости достижения стационарного состояния существенно меньшей скорости реакции. Рассмотрим в качестве примера кинетику окислительного дегидрирования бутилена на окисном железосурьмяном катализаторе, исследованную Веняминовым и сотрудниками [14]. Как видно из рис. 6, каждому составу реакционной смеси отвечает определенный стационарный состав катализатора. При достижении стационарного состояния катализатора для каждого состава реакционной смеси скорость реакции выражается уравнением

$$r = k' C_{C_4H_8}^m \cdot C_{O_2}^n, \quad (2)$$

где m и n близки 0,5. Это уравнение хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований.

Далее была изучена кинетика импульсным методом при постоянных составах катализатора [25]. В этих условиях скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации бутилена в первой степени и не зависела от концентрации кислорода, изменявшейся в широких пределах. Таким образом, при постоянном составе катализатора скорость реакции

$$r = k' f(C_i, \Theta_i) = k'' C_{C_4H_8}. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) можно определить функцию $\varphi(C_i)$, выражающую зависимость скорости реакции от изменения свойств катализатора под воздействием реакционной смеси:

$$\varphi(C_i) = k'' \frac{C_{O_2}^n}{C_{C_4H_8}^{1-m}} \simeq k \left(\frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}} \right)^{0,5}. \quad (4)$$

Отношение концентраций кислорода (окисляющий реагент) и бутилена (восстанавливающий реагент) определяет степень восстановления катализатора в стационарных условиях, тем большую, чем меньше это отношение. С ростом степени восстановления увеличивается энергия связи кислорода в приповерхностном слое катализатора, что и вызывает уменьшение константы скорости в уравнении (3).

Можно предположить по аналогии с равновесными зависимостями, что энергия связи кислорода в стационарном состоянии следующим образом зависит от концентраций реагентов:

$$q = q_0 - RT \ln \frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}}.$$

Здесь q_0 — максимальная энергия связи кислорода в восстановленном состоянии катализатора.

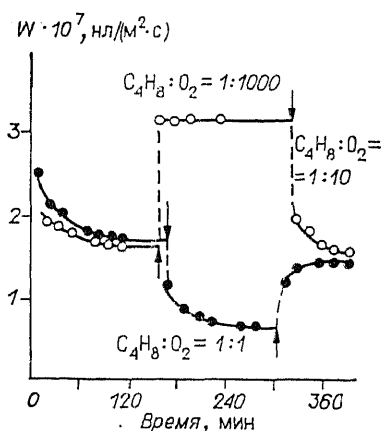
Энергия активации реакции взаимодействия бутилена с кислородом катализатора в соответствии с соотношением Бренстеда — Поляни

$$E = E_0 - \alpha RT \ln \frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}}.$$

Здесь E_0 — энергия активации при максимальной энергии связи кислорода; α — постоянная, лежащая между 0 и 1.

$$k'' = k_0'' e^{\ln \frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}}} = k_0'' \left(\frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}} \right)^\alpha. \quad (5)$$

Рис. 11. Изменение каталитической активности окисного железосурьмяного катализатора в реакции окислительного дегидрирования бутилена при варьации состава реакционной смеси.



Подставив (5) в (3) и приняв $\alpha = 0,5$, найдем кинетическое уравнение для стационарных условий, совпадающее с (2).

Гельбштейн и сотрудники [26] объясняют кинетическое уравнение окислительного дегидрирования бутилена на окисном железосурьмяном катализаторе неоднородностью поверхностного кислорода. Рассмотрение изменений состава и свойств катализатора под воздействием реакционной смеси нам кажется более правильным, так как для окисных катализаторов, слагаемых из крупных анионов кислорода и небольших катионов металла, вообще трудно говорить об изменении поверхностной концентрации кислорода; поверхность окисла при восстановлении остается полностью занятой кислородом, изменяется лишь энергия его связи. Кроме того, изменение свойств катализатора при изменении состава реакционной смеси протекает медленнее каталитического процесса, что указывает на их связь с более глубокими изменениями катализатора (рис. 11).

Приведенный пример показывает, что формально кинетика может быть описана и на основе предположения о неоднородности поверхности без учета изменения свойств катализатора, но при этом механизм реакции не раскрывается с достаточной полнотой.

Если стационарное состояние катализатора достигается медленно по сравнению со временем проведения реакции, то свойства катализатора определяются его исходным состоянием и правило приблизительного постоянства удельной каталитической активности может не выполняться. В этих случаях катализаторы одинакового исходного состава в зависимости от способа приготовления и условий предварительной обработки могут обладать существенно различными каталитическими свойствами.

При средних значениях времени релаксации протекание каталитического процесса может происходить в условиях нестационарности, и для описания кинетики требуется гораздо больший объем информации. Кинетические закономерности должны быть установлены для ряда составов катализатора в интервале возможных изменений. Кроме того, необходимо изучать кинетику изменения состава и каталитических свойств катализатора под воздействием реакционных смесей различного состава. Это требует несравненно большего объема исследований, чем изучение стационарной кинетики, но все чаще становится необходимым в связи с быстрым увеличением числа каталитических процессов, осуществляемых в нестационарных условиях. Кроме того, исследование кинетики в нестационарных условиях дает ценную информацию для анализа механизма каталитических реакций.

В практической деятельности с нестационарностью приходится сталкиваться при изменении начальных условий проведения каталитических процессов. Примерами могут служить каталитические дожигатели вых-

лопных газов двигателей внутреннего сгорания и каталитические реакторы получения серной кислоты из отходящих газов цветной металлургии.

Для многих процессов парциального окисления стационарный состав катализатора не является оптимальным в отношении активности и селективности реакции. В этих случаях процесс может проводиться на катализаторе не стационарного, а оптимального состава, достигаемого обработкой в определенной среде. В каталитическом реакторе состав катализатора будет изменяться в сторону приближения к стационарному. Поэтому катализатор должен непрерывно или периодически выводиться из реактора и регенерироваться в условиях, возвращающих его состав к оптимальному.

Знание нестационарной кинетики необходимо и для расчетов реакторов с регулярным псевдооживленным слоем катализатора. В этих реакторах достигается малое продольное перемешивание реакционной смеси при сохранении интенсивного продольного перемешивания катализатора. В результате в большей части реактора состав катализатора нестационарен по отношению к составу реакционной смеси.

Для ряда каталитических реакций было показано расчетным и экспериментальным путем повышение скорости и селективности при осуществлении их в принудительно создаваемом нестационарном режиме. Кроме того, нестационарность позволяет использовать катализатор также для регенерации тепла. Благодаря этому во многих случаях, в частности при осуществлении обратимых экзотермических реакций, удается значительно упростить конструкцию каталитических реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flytzani-Stephanopoulos M., Wong S., Schmidt L. D. // *J. Catal.* — 1977. — V. 49. — P. 51—82.
2. Knapp A. G. // *Platinum Metals Rev.* — 1978. — V. 22. — P. 131—137.
3. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И. // Докл. АН СССР. — 1976. — Т. 230, № 3. — С. 635—638.
4. Иванов В. П.: Дис. ... канд. хим. наук: Новосибирск, 1978.
5. Blakely D. W., Somorjai G. A. // *Surf. Sci.* — 1977. — V. 65. — P. 419—442.
6. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И. и др. // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 239, № 2. — С. 356—359.
7. MacCarroll J.-J. // *Surf. Sci.* — 1975. — V. 53. — P. 297—316.
8. Verbeek H., Sachtler W. M. H. // *J. Catal.* — 1976. — V. 42. — P. 257—267.
9. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Филиппова А. Г. // Докл. АН СССР. — 1953. — Т. 92, № 2. — С. 353—355.
10. Boreskov G. K. // *J. Chim. Phys.* — 1954. — Т. 51, N 11/12. — P. 759—768.
11. Харьковская Е. Н., Боресков Г. К., Слинько М. Г. // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 127, № 1. — С. 145—148.
12. Сокольский Д. В., Сокольская А. М. Металлы — катализаторы гидрогенизации. — Алма-Ата, 1970.
13. Боресков Г. К., Веняминов С. А., Панкратьев Ю. Д. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 196, № 3. — С. 621—624.
14. Боресков Г. К., Веняминов С. А., Сазонова Н. Н. // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 240, № 3. — С. 619—622.
15. Веняминов С., Боресков Г., Щукки В., Сазонова Н. // Изв. Отд. хим. науки Болг. АН. — 1973. — Т. 6, кн. 2. — С. 447—453.
16. Садыков В. А. // Докл. на конференции молодых ученых. — Новосибирск, 1978.
17. Горбань А. Н., Елохин В. И., Чересиз В. М., Яблонский Г. С. // Нестационарные процессы в катализе: Материалы Всесоюз. конф. — Новосибирск, 1979. — Ч. 1. — С. 83—88.
18. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М.: Госхимиздат, 1955. — С. 5—28.

19. Boudart M., Aldag A. W., Ptak L. D., Benson J. E.//J. Catal.— 1968.— V. 11, N 1.— P. 35—45.
20. Kahn D. R., Petersen E. E., Somorjai G. A.//J. Catal.— 1974.— V. 34.— P. 294—306.
21. Kimkhai O. N., Kuznetsov B. N., Pashkovskaya N. A. e. a.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1977.— V. 6, N 3.— P. 393—399.
22. Ryndin Yu. A., Kuznetsov B. N., Yermakov Yu. I.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1977.— V. 7.— P. 105—110.
23. Katzer Y. K., Sagers D. E. The Report on the Symposium on Catalytic Materials.— Boston, 1978.
24. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 3.— С. 543—554; Журн. физ. химии.— 1958.— Т. 32, № 12.— С. 2739—2747; 1959.— Т. 33, № 9.— С. 1969—1975.
25. Боресков Г. К., Веньяминов С. А., Сазонова Н. Н., Панкратьев Ю. Д.//Кинетика и катализ.— 1975.— Т. 16, № 6.— С. 1442—1448.
26. Гельбштейн А. И., Садовский А. С., Аветисов А. К.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 3.— С. 581—589.

10. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА С УЧЕТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА

[8th International Congress on Catalysis, Berlin (West),
2—6 July 1984. Proceedings.— V. 3.— P. 231—242]

Общепризнано, что сущность каталитического действия заключается в химическом взаимодействии реагентов и катализатора. Тем не менее при рассмотрении кинетики реакций гетерогенного катализа поверхность твердого катализатора рассматривается лишь как неизменная арена протекания реакции. При выводе кинетических закономерностей молчаливо предполагается, что состав и свойства твердых катализаторов постоянны и не зависят от состава реакционной смеси.

В действительности воздействие реакционной смеси на химический состав и каталитические свойства твердых катализаторов всегда имеет место [1]. В случае металлов это чаще всего проявляется в результате растворения реагентов и продуктов в приповерхностном слое, во многих случаях наблюдается изменение структуры поверхности. В случае сплавов в зависимости от состава реакционной смеси может изменяться состав приповерхностного слоя сплава по сравнению с объемным. Еще отчетливее проявляется изменение свойств оксидных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при вариации соотношения концентраций окислительного и восстановительного компонентов в реакционной смеси [2].

С уменьшением этого отношения уменьшается окисленность катализатора, и в результате наблюдается резкое снижение общей скорости реакции при увеличении селективности в отношении направления неполного окисления. На рис. 1 приведено изменение этих параметров на примере реакции окисления акролеина в акриловую кислоту на оксидном ванадий-молибденовом катализаторе. Верхний график показывает, как меняется с изменением состава реакционной смеси энергия связи кислорода на поверхности катализатора, определяющая каталитические свойства. Воздействие реакционной среды на катализатор происходит и при осуществлении реакций кислотно-основного катализа. При этом может изменяться степень гидратации кислотных центров, соотношение числа брэн-

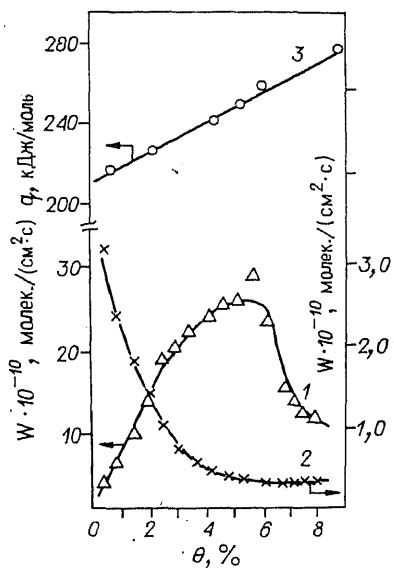


Рис. 1. Зависимость скорости образования акриловой кислоты (1), скорости образования оксидов углерода (2) и энергии связи кислорода (3) от степени восстановления ванадиевомолибденового оксидного катализатора.

стедовских и льюисовских центров, координация катионов и другие свойства.

Рассмотренное явление изменения каталитических свойств твердых катализаторов в зависимости от состава реакционной смеси и температуры имеет большое значение как для теории катализа, так и для оптимального осуществления промышленных каталитических процессов.

В настоящей статье мы рассмотрим влияние воздействия реакционной среды на твердые катализаторы только на закономерности кинетики реакций гетерогенного катализа [3, 4].

Воздействие реакционной среды на твердый катализатор может совпадать со стадиями каталитического процесса. В этом случае для реакций, имеющих практическое значение, стационарное состояние устанавливается быстро, время релаксации мало. При быстрых релаксациях катализатор всегда находится вблизи стационарного состояния, но надо подчеркнуть, что это стационарное состояние определяется составом реакционной смеси и температурой. Каждому составу реакционной смеси и значению температуры отвечает определенное стационарное состояние катализатора, характеризующееся химическим составом приповерхностного слоя и каталитическими свойствами.

Во многих случаях изменение катализатора под воздействием реакционной смеси связано не с этапами каталитического превращения, а с побочными процессами, скорость которых может быть много меньше скорости каталитической реакции. При этом катализатор может длительное время находиться в нестационарном состоянии, медленно изменяя свои свойства под влиянием реакционной среды. Нестационарные состояния катализатора могут обладать более высокой активностью и селективностью по сравнению со стационарным, и их использование открывает широкие возможности повышения интенсивности и избирательности промышленных каталитических процессов.

Из изложенного вытекают существенные следствия для построения теории кинетики реакций гетерогенного катализа. Воздействие реакционной смеси на свойства катализатора требует включения в уравнения кинетики реакций гетерогенного катализа множителя, выражающего влияние состава реакционной смеси на свойства катализатора.

В общем случае скорость реакции представляется следующим выражением:

$$r = F(C_i) = R(C_i)f(C_i), \quad (1)$$

где $F(C_i)$ — экспериментально наблюдаемая зависимость скорости реакции от концентраций компонентов реакционной смеси при стационарном состоянии катализатора; $R(C_i)$ — множитель, характеризующий актив-

ность катализатора, определяемую его химическим составом, зависящим от состава реакционной смеси; $f(C_i)$ — концентрационная зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси при постоянном составе катализатора, определяемая стехиометрией активного комплекса.

Разделение выражения для скорости реакции на два указанных множителя не всегда выполняется строго вследствие того, что изменение свойств катализатора под влиянием реакционной смеси может приводить к изменению механизма лимитирующего этапа реакции. Это, однако, маловероятно при не очень широком интервале изменений состава реакционной смеси. Приведенная форма кинетического уравнения, учитывающая воздействие реакционной смеси на свойства катализатора, имеет общее значение для гетерогенного катализа, хотя и проявляется в разной степени для различных реакций и катализаторов. Особенно важно учитывать этот фактор при трактовке механизма каталитических реакций из кинетических данных [5].

Из изложенного вытекает необходимость более широкого изучения кинетики реакций гетерогенного катализа. Нельзя довольствоваться установлением кинетических зависимостей для стационарного состояния катализатора, как это делается почти во всех кинетических исследованиях. Необходимо, кроме того, раздельно выяснить кинетические зависимости при постоянном состоянии катализатора (второй множитель уравнения (1)) и изменения свойств катализатора под воздействием реакционных смесей различного состава (первый множитель уравнения (1)). Раскрытие функциональной зависимости во втором множителе уравнения дает более строгую базу для выяснения механизма реакции, а определение функциональной зависимости первого множителя позволяет подойти к объяснению природы действия катализатора и возможности регулирования его свойств. Выполнение более полных кинетических исследований требует предварительной обработки образцов катализатора реакционной смесью определенного состава до достижения желаемого стационарного состава и последующего исследования на этом образце кинетических закономерностей в условиях сохранения состава и свойств катализатора. Последнее может быть достигнуто, например, путем использования импульсной техники при изучении кинетики.

Для расчета протекания кинетического процесса при нестационарном состоянии катализатора необходимо изучение третьего элемента кинетики гетерогенного катализа — скорости приближения катализатора к стационарному состоянию в зависимости от исходного состояния, состава реакционной смеси и температуры.

При описании кинетики реакций гетерогенного катализа взаимодействие компонентов реакционной смеси с твердым катализатором характеризуют поверхностной концентрацией этого компонента, входящей в кинетическое уравнение непосредственно или через его концентрацию в реакционной смеси и соответствующие адсорбционные или кинетические коэффициенты.

К сожалению, прямое экспериментальное определение поверхностных концентраций крайне затруднительно и ненадежно. Дополнительные осложнения возникают вследствие неоднородности катализатора и возможности хемосорбции в формах, обладающих различной активностью в последующих превращениях. Применение поверхностных концентраций при описании кинетики носит часто формальный характер. В некоторых случаях вообще трудно говорить об изменении поверхностной концентрации при вариации состава реакционной смеси или температуры.

Так, например, при описании реакций окисления на оксидных катализаторах концентрация кислорода на поверхности независимо от состава реакционной смеси, меняющей окисленность катализатора, всегда остается близкой к полной. Меняется не концентрация кислорода на поверхности, а его состояние, конкретнее энергия его связи с катализатором. Поэтому в ряде случаев при описании кинетики, наряду с поверхностными концентрациями или вместо них, следует пользоваться другими параметрами, характеризующими воздействие на катализатор реакционной смеси.

Для реакций каталитического окисления, в которых наиболее трудным этапом обычно является отрыв кислорода от катализатора, таким параметром может служить окисленность катализатора, т. е. соотношение между кислородом и металлом в приповерхностном слое катализатора. Этот параметр определяет энергию связи кислорода на поверхности катализатора.

Рассмотрим в качестве простейшего примера реакцию гомомолекулярного изотопного обмена, протекающего по пути диссоциативной адсорбции и десорбции дикислорода (так называемый «III механизм обмена») [6—8]. Состояние поверхности оксидных катализаторов в зависимости от состава реакционной смеси и температуры будем характеризовать степенью окисленности, обозначаемой параметром X . Предположим, что теплота диссоциативной адсорбции, отнесенная к одному атому кислорода, а следовательно, и энергия связи кислорода на поверхности линейно уменьшаются с ростом X :

$$q = q_0 - CX. \quad (2)$$

Это предположение не имеет общего значения, но достаточно хорошо выражает экспериментальные данные для оксидных систем.

На основании соотношения Бренстеда — Поляни зависимость энергии активации диссоциативной адсорбции-десорбции дикислорода выразится следующим соотношением:

$$E = E_0 \pm \alpha q = E_0 \pm \alpha CX = E_0 \pm aX. \quad (3)$$

Скорость рассматриваемой реакции изотопного обмена равна скоростям связывания дикислорода и его удаления с поверхности:

$$r = K_0^I P \exp\left(-\frac{E_0^I + aX}{RT}\right) = K_0^{II} \exp\left(-\frac{E_0^{II} - a_2 X}{RT}\right). \quad (4)$$

Здесь P — давление дикислорода; X — параметр, характеризующий изменение окисленности по сравнению со стандартным состоянием ($X = 0$); E^I и E^{II} — «истинные» энергии активации связывания и удаления кислорода при стандартном состоянии катализатора ($X = 0$); K^I и K^{II} — предэкспоненты констант скорости связывания и удаления кислорода:

$$a_1 = \alpha_1 C \text{ и } a_2 = \alpha_2 C. \quad (5)$$

Из условия равенства скоростей связывания и удаления кислорода, достигаемого при протекании изотопного обмена, следует, что разность энергий активации отрыва и связывания кислорода катализатором должна быть равна теплоте адсорбции. Тогда из (4) и (2) находим $E_0^{II} - a_2 X - E_0^I - a_1 X = q_0 - CX$. Поскольку $E_0^{II} - E_0^I = q_0$, отсюда следует $a_1 + a_2 = C$ и, используя (5), $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$. Из уравнения (4) нахо-

дим окисленность катализатора

$$X = \frac{RT}{a_1 + a_2} \ln \frac{K_0^I}{K_0^{II}} P + \frac{E_0^{II} - E_0^I}{a_1 + a_2} = \frac{RT}{C} \ln \frac{K_0^I}{K_0^{II}} + \frac{q_0}{C} \quad (6)$$

и скорость реакции изотопного обмена

$$\begin{aligned} r &= K_0^{II} \exp \left(\frac{-E_0^{II} - \frac{a_2}{a_1 + a_2} RT \ln \frac{K_0^I}{K_0^{II}} P + \frac{a_2}{a_1 + a_2} q_0}{RT} \right) = \\ &= K_0^{II} \left(\frac{K_0^I}{K_0^{II}} P \right)^{\alpha_2} \exp \left(-\frac{E_0^{II} + \alpha_2 q_1}{RT} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Найденное уравнение показывает, что скорость изотопного обмена возрастает с ростом давления кислорода с показателем степени, лежащим между 0 и 1. Если принять для α чаще всего встречающееся значение 0,5, то скорость реакции изотопного обмена пропорциональна давлению кислорода в этой степени, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, не вводя понятие о поверхностной концентрации кислорода, может быть выведено уравнение для скорости реакций изотопного обмена:

$$r = K_0 P^\alpha \exp \left(-\frac{E_0^{II} - \alpha q_0}{RT} \right). \quad (8)$$

Это уравнение справедливо для реакций изотопного обмена любых двухатомных молекул, протекающих по III механизму.

Примером более сложной реакции, протекающей в соответствии с уравнением (1), может служить окислительное дегидрирование бутена-1 на железосурьмяном катализаторе. Экспериментальное изучение кинетики этой реакции при условии достижения стационарного состава катализатора для каждого состава реакционной смеси привело к уравнению

$$r = K C_{C_4H_8}^{0,5} \cdot C_{O_2}^{0,5}. \quad (9)$$

Далее была изучена кинетика этой реакции импульсным методом при постоянном составе катализатора [10]. В этих условиях скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации бутилена в первой степени и не зависела от концентрации кислорода, изменявшейся в широких пределах. Таким образом, при постоянном составе катализатора

$$r = K^I \cdot C_{C_4H_8}. \quad (10)$$

Отсюда легко найти ту часть общего кинетического уравнения, которая определяется изменением свойств катализатора под воздействием реакционной смеси:

$$R(C_i) = \frac{F(C_i)}{f(C_i)} = \left(\frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}} \right)^{0,5}. \quad (11)$$

Отношение концентраций кислорода (окисляющий реагент) и бутилена (восстанавливающий реагент) определяет степень окисленности катализатора в стационарных условиях, тем большую, чем больше это отно-

шение. С ростом степени окисленности уменьшается энергия связи кислорода в приповерхностном слое катализатора, что и вызывает увеличение константы скорости в уравнении (10).

Можно предположить, что энергия связи кислорода в стационарном состоянии следующим образом зависит от концентрации реагентов:

$$q = q_0 - RT \ln \frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}}.$$

Здесь q_0 — энергия связи в стандартном состоянии катализатора. Энергия активации реакции взаимодействия бутилена с кислородом катализатора в соответствии с соотношением Бренстеда — Поляни

$$E = E_0 - \alpha RT \ln \frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}}.$$

Здесь E_0 — энергия активации в стандартном состоянии катализатора. Тогда константа скорости этой реакции

$$K^I = K_0^I e^{\alpha \ln \frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}}} = K_0^I \left(\frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}} \right)^\alpha. \quad (12)$$

Подставив (12) в (10) и приняв $\alpha = 0,5$, получим кинетическое уравнение для стационарных условий, совпадающее с найденным экспериментально (9).

Аналогичные кинетические закономерности, основанные на использовании уравнения (1), были установлены для ряда реакций парциального окисления углеводородов и окисления окиси углерода [10].

Представление об изменении каталитических свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной смеси и необходимость его учета при установлении истинных кинетических зависимостей постепенно получают признание в каталитических исследованиях. Так, при изучении механизма и кинетики конверсии окиси углерода на промышленном медно-цинковом оксидном катализаторе Фиолитакис и Гофман, используя метод волнового фронта, нашли зависимость кинетики от окисленности катализатора, определяемой отношением парциальных давлений водяного пара и водорода [11]. Изучая кинетику реакции синтеза метанола на оксидном катализаторе близкого состава, американский исследователь Клир и сотр. предположили, что промотирующее влияние небольших концентраций CO_2 вызвано повышением окисленности катализатора до оптимального значения для этой реакции. При уменьшении концентрации CO_2 катализатор восстанавливается и его каталитическая активность снижается [12].

Особенности кинетики окисления SO_2 до SO_3 на ванадиевых катализаторах связаны с тем, что активный компонент (раствор пиросульфованадата в пиросульфате калия) при температуре реакции (выше 675 К) находится в расплавленном состоянии на поверхности носителя. Физическое состояние активного компонента исключает использование поверхностных концентраций, и воздействие компонентов реакционной смеси на скорость реакции может проявляться только через изменение состава и свойств активного компонента. Кинетические исследования с одновременным контролем состава катализатора методом ЭПР показали, что реак-

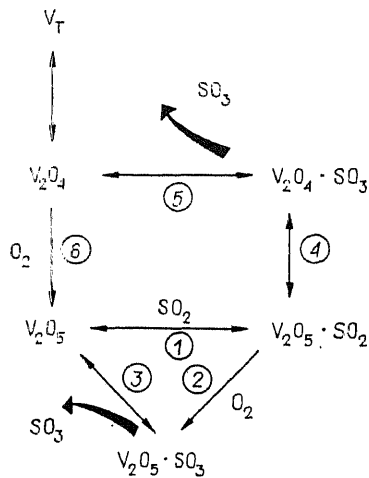


Рис. 2. Схема механизма реакции окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе.

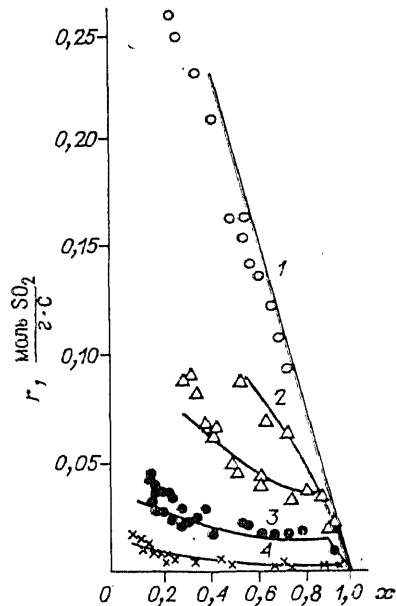


Рис. 3. Зависимость скорости реакции окисления диоксида серы от степени превращения. Начальная концентрация SO_2 — 7,5%, кислорода — 11%; сплошные линии — расчет, точки — эксперимент.

1 — 758 К; 2 — 733 К; 3 — 713 К; 4 — 693 К.

ция протекает по двум маршрутам (рис. 2) [13, 14]: слитному (стадии 1, 2, 3), преобладающему при средних и высоких степенях превращения, и раздельному (стадии 1, 4—6), преобладающему при низких степенях превращения. Предполагается, что активное соединение имеет состав $\text{V}_2n\text{SO}_3\text{SO}_2$, и при слитном механизме скорость определяется реакцией



с последующим отщеплением SO_3 и присоединением SO_2 . Равновесная концентрация активного соединения пропорциональна отношению давлений P_{SO_2} и P_{SO_3} . Часть ванадия, тем большая, чем ниже температура, восстанавливается до V^{IV} . Если общее содержание ванадия в катализаторе $[\text{V}]$, то концентрация активного компонента равна

$$[\text{V}] \frac{1}{1 + \bar{K}_1^{-1} \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} + \bar{K}_4},$$

где \bar{K}_1 и \bar{K}_4 — константы равновесия его образования и восстановления.

В соответствии с этим скорость реакции выражается уравнением

$$r = K' P_{\text{O}_2} [\text{V}] \frac{1}{1 + \bar{K}_1^{-1} \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} + \bar{K}_4} = \frac{K^{\text{I}} [\text{V}]}{1 + \bar{K}_4} P_{\text{O}_2} \frac{1}{1 + [\bar{K}_1 (1 + \bar{K}_4)]^{-1} \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}}}, \quad (14)$$

справедливым при температурах, при которых восстановление ванадия невелико.

При низких температурах, когда восстановление ванадия значительно, часть его может выкристаллизовываться из расплава, что приводит к снижению активности. Обратный процесс протекает медленно, и в этой области состояние катализатора не определяется однозначно составом реакционной смеси. Сравнение расчета с экспериментом дано на рис. 3.

Если время релаксации велико по сравнению с длительностью работы катализатора, то появляется возможность осуществлять каталитический процесс при нестационарном состоянии катализатора. Как уже упоминалось, это может приводить к значительному выигрышу в скорости реакции и селективности.

В случае медленной релаксации и проведения реакции при нестационарном состоянии катализатора кинетика реакции определяется только вторым множителем уравнения (1). Первый множитель этого уравнения можно считать постоянным, не зависящим от состава реакционной смеси. Его величина определяется состоянием катализатора, достигнутым при предварительной обработке.

При средних значениях времени релаксации протекание каталитического процесса может сопровождаться изменением состава и свойств катализатора и для описания кинетики требуется гораздо больший объем информации. Кинетические закономерности должны быть установлены для ряда состояний катализатора в интервале возможных изменений состава. Кроме того, необходимо изучать кинетику изменения состава и каталитических свойств катализатора при вариации состава реакционной смеси. Это требует несравненно большего объема исследований, чем изучение стационарной кинетики, но все чаще становится необходимым в связи с быстрым увеличением числа каталитических процессов, осуществляемых в нестационарных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Состав и свойства твердых катализаторов при протекании каталитических реакций не постоянны, а меняются с изменением состава реакционной смеси и температуры. Кинетические уравнения реакций гетерогенного катализа должны отражать эту зависимость в виде отдельного множителя, характеризующего изменения свойств катализатора в зависимости от этих факторов.

2. Использование поверхностных концентраций компонентов реакции для выражения влияния состава реакционной смеси на скорость реакции не всегда корректно. Во многих случаях не концентрация, а состояние частиц на поверхности определяет скорость и направление реакции.

3. Приведены методы и примеры построения кинетических уравнений некоторых реакций каталитического окисления, учитывающие воздействие реакционной смеси на свойства катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21, № 5. — С. 5—17.
2. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 3. — С. 543—554.
3. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1958. — Т. 32, № 12. — С. 2739—2747.
4. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1959. — Т. 33, № 9. — С. 1969—1975.

5. Боресков Г. К., Яблонский Г. С.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева.— 1977.— Т. 22, № 5.— С. 556—561.
6. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 4.— С. 624—629.
7. Boreskov G. K., Muzykantov V. S.//Ann. N. Y. Acad. Sci.— 1973.— V. 213.— P. 137—160.
8. Boreskov G. K.//Disc. Faraday Soc.— 1966.— N 41.— P. 263—276.
9. Боресков Г. К.//Механизм каталитических реакций. Природа каталитического действия.— Новосибирск: Наука.— 1984.— Ч. 1.— С. 3—24.
10. Боресков Г. К., Веньяминов С. А., Сазонова Н. Н.//Докл. АН СССР.— 1978.— Т. 240, № 3.— С. 619—622.
11. Fiolitis E., Hofmann H.//J. Catal.— 1983.— V. 80, N 2.— P. 328—339.
12. Klier K., Chatakavanu V., Herman R. G., Simmons G. W.//J. Catal.— 1982.— V. 74.— P. 343—360.
13. Полякова Г. М., Боресков Г. К., Иванов А. А. и др.//Кинетика и катализ.— 1971.— Т. 12, № 3.— С. 666—671.
14. Boreskov G. K., Ivanov A. A., Balzhinimaev B. S., Karnatovskaya L. M.//React. Kinet. Catal. Lett.— 1980.— V. 14, N 1.— P. 25—29.
15. Гельбштейн А. И., Садовский А. С., Аветисов А. К.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 3.— С. 581—589.

IV. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. ГЕНЕЗИС КАТАЛИЗАТОРОВ

[Журн. физ. химии.— 1935.— Т. 6, вып. 2—3.— С. 255—262]

Области применения гетерогенного катализа за последнее время настолько расширились, что его можно считать основным способом проведения технических газовых реакций. Соответственно этому возрастает удельный вес работ по изысканию активных катализаторов для ускорения определенных химических реакций.

Ведущая роль в этих исследованиях придается химической индивидуальности вещества, и именно в этом направлении систематизировался экспериментальный материал, что особенно ярко бросается в глаза при рассмотрении патентной литературы.

Совершенно очевидна, однако, недостаточность характеристики катализаторов только по их составу. Наряду с химической индивидуальностью каталитическая активность определяется также совокупностью большого числа факторов, не зависящих от состава, но меняющихся в зависимости от способов приготовления катализатора. Оптимальные условия получения активных образцов ограничиваются определенными интервалами концентраций, температур предварительной обработки и др. По мере усложнения состава катализаторов влияние условий приготовления проявляется все более резко, и допустимый интервал их колебаний сводится к строгой рецептуре, уже небольшие отклонения от которой приводят к резкому ухудшению полученного катализатора.

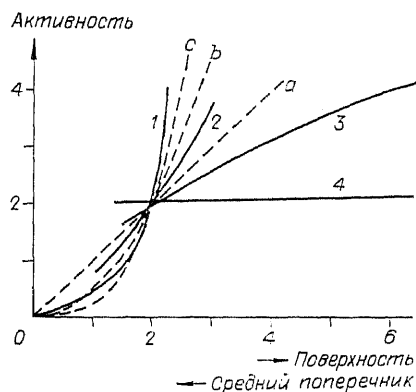
При отыскании факторов, меняющих каталитическую активность при постоянном составе, в первую очередь обращает на себя внимание развитие поверхности. Действительно, активность контактной массы, выражаемая константой скорости реакции или другой аналогичной величиной, относится обычно к единице веса или объема катализатора. Поэтому, считая реакцию протекающей на поверхности гетерогенного катализатора, мы должны предположить наличие следующей зависимости:

$$K = cF = c_1 \frac{1}{D}, \quad (1)$$

где F — поверхность единицы веса или объема катализатора; D — средний поперечник частицы катализатора. На основании этого естественно предположить, что различная активность катализаторов одинакового состава именно и обуславливается различным развитием поверхности. Разрешение этого вопроса наталкивается, однако, на значительные затруднения вследствие неопределенности понятия поверхности катализатора. Возникает вопрос, какую именно поверхность мы должны вводить в расчет — омываемую газовым потоком или также и внутреннюю. С аналогичной неопределенностью встречаемся и в понятии о поперечнике

Рис. 1. Зависимость активности от поверхности катализатора и от среднего поперечника частиц.

Исследования: 1 — Шваб и Рудольф; 2 — Тейлор, Перри, Кистяковский; 3 — Лоттермозер; 4 — Гюттиг.



частиц катализатора. Катализатор представляет собой обычно весьма сложные агрегаты отдельных кристаллов, и остается открытым вопрос о том, поперечник каких частиц, первичных или вторичных, оказывает решающее влияние на каталитическую активность. Помимо этого, применимость уравнения (1) ограничивается предположением о неоднородности поверхности катализатора и протекании реакции лишь на особых активных местах (Тейлор). Некоторыми авторами эти активные места принимаются идентичными ребрам отдельных кристаллов (Шваб и Питч), что приводит к замене уравнения (1) выражением

$$K = c \frac{1}{D^2}, \quad (2)$$

другими — углам кристаллов (Странский), что соответствует обратной пропорциональности активности третьей степени поперечника:

$$K = c \frac{1}{D^3}. \quad (3)$$

Существуют также предположения о протекании реакции внутри катализатора (Шмидт), чему должна соответствовать независимость каталитической активности от развития поверхности, во всяком случае начиная с определенной крупности частиц. Экспериментальные исследования этого вопроса чрезвычайно бедны количественным материалом и не лишены противоречий. Основная причина встречающихся расхождений заключается в отсутствии надежной методики измерения поверхности. При различных способах — микроскопическом исследовании, рентгенографическом, адсорбции, скорости растворения и др. — измеряются, вероятно, различные величины. Результаты исследований представлены на рис. 1, где кривым *a*, *b*, *c* соответствуют уравнения (1), (2) и (3).

В опытах Лоттермозера и Гюттига классификация частиц катализатора проводилась путем ситового фракционирования однородного материала. В исследованиях Шваба и Рудольфа и Тейлора, Перри и Кистяковского менялась крупность первичных частиц путем изменения условий приготовления. Из опытов последних исследователей взяты образцы 2 и 3. Крутой подъем кривых заставляет предполагать, что с увеличением дисперсности первичных частиц активность катализаторов растет быстрее увеличения поверхности. К тому же выводу приводят и многочисленные качественные наблюдения. Так, при изучении процессов рекристаллизации катализаторов установлено, что каталитическая активность спадает

гораздо быстрее, чем уменьшается поверхность. Наиболее ярко следует это из опытов Еккеля с холоднопрокатанной никелевой пластинкой. При нагревании ее до 900°C каталитическая активность снижалась в 600—1000 раз, в то время как поверхность могла уменьшаться самое большее в 10 раз. К аналогичным результатам приводят и исследования смешанных катализаторов. Во многих случаях удалось показать, что увеличение активности происходит исключительно за счет повышения дисперсности основного активного компонента благодаря стабилизирующему влиянию добавок.

Этот фактический материал подтверждает предположение о неравномерной активности поверхности катализатора и указывает на то, что концентрация этих активных мест быстро растет с увеличением дисперсности.

Неоднократно высказывались, однако, и другие взгляды, объясняющие увеличение активности в указанных выше случаях изменением параметра решетки катализатора, основываясь на известных геометрических представлениях Баландина.

Произведенные для подтверждения этого взгляда экспериментальные исследования не являются, однако, достаточно убедительными, так как при всех подобных опытах изменения параметра решетки сопровождаются также весьма значительными изменениями состава (добавки) и структуры (механические воздействия).

Кроме того, в случае справедливости этого предположения следовало бы ожидать гораздо более резкого и менее одностороннего изменения активности, чем наблюдаемое в действительности.

Поэтому больше оснований предполагать, что увеличение активности обуславливается не равномерными деформациями решетки катализатора, а всякого рода нарушениями, и наибольшей активностью обладают наименее уравновешенные части решетки. Таким образом, активные катализаторы должны представлять собой вещество с возможно более нарушенной кристаллической решеткой. Соответственно этому и синтез активного катализатора сводится к способам получения веществ с максимально нарушенной структурой — вывод, уже давно освоенный практикой приготовления технических контактных масс.

У некоторых катализаторов создание такой нарушенной активной структуры происходит самопроизвольно за счет освобождающейся энергии химического превращения. Примером могут служить металлическая платина — при реакции окисления аммиака, серебро — при катализе водородно-кислородных смесей и т. д. Однако для громадного большинства катализаторов активная структура в условиях их работы является неустойчивой, должна быть предварительно создана и в течение процесса разрушается.

Существует много способов создания такой активной нарушенной структуры, как, например, катодное распыление, конденсация из газовой фазы (Франкенбурген, Данков) и некоторые другие. При этом удается получить активные, но слишком нежные катализаторы, разрушающиеся даже при комнатной температуре. Технические активные контактные массы готовятся более простыми способами, обычно путем последовательных превращений твердых веществ, чаще всего по одному или нескольким звеньям ряда:

соль, содержащая → безводная соль → окись → металл.
кристаллизационную воду

При этом имеет место переход от более рыхлых решеток с большими параметрами к решеткам с меньшими параметрами, чем и обуславливается максимальное возникновение неправильностей структуры. Совершенно очевидно, что конечная структура будет зависеть от условий протекания указанных превращений, главным образом от температуры (Рогинский). Крупность отдельных кристаллитов будет определяться соотношением скоростей возникновения зародышей и линейной скорости кристаллизации. Зависимость первой скорости от температуры определяется множителем

$e^{-\frac{A_1}{kt}}$, где A_1 — энергия образования зародыша кристаллизации, уменьшающаяся по мере удаления от состояния равновесия.

Зависимость линейной скорости кристаллизации от температуры определяется множителем $e^{-\frac{A_2}{kt}}$, где A_2 от температуры не зависит. Соответственно этому для экзотермических превращений должна существовать оптимальная температура, соответствующая максимальной величине отношения скорости возникновения зародышей к линейной скорости кристаллизации, т. е. минимальной крупности кристаллов. Несмотря на интерес, который представляет такая возможность регулировки дисперсности, вряд ли можно ожидать на этом пути значительного практического эффекта, во всяком случае для катализаторов, работающих при высоких температурах.

В этих случаях основное затруднение состоит не в создании активной нарушенной структуры, а в ее сохранении. Как показал Тамман, процессы рекристаллизации, связанные с исправлением нарушенных мест решетки и укрупнения отдельных кристаллов, начинаются при температуре значительно ниже температуры плавления.

Поэтому, если нам даже и удалось бы создать весьма дисперсную систему, в условиях работы катализатора она была бы быстро разрушена. Наиболее актуальной задачей генезиса является поэтому борьба с рекристаллизацией, изыскание способов консервирования активной нарушенной решетки. При изготовлении технических контактных масс это достигалось двумя способами: 1) применением носителей, 2) введением добавок. Первый способ основывается на замедлении рекристаллизации благодаря взаимодействию активного вещества с носителем. Второй метод заключается в уменьшении скорости роста кристаллов путем создания межкуристаллитных прослоек из добавок, распределенных вначале равномерно внутри вещества и отбрасываемых в процессе кристаллизации катализатора к периферии кристаллитов. Этот способ позволяет повысить температуру начала кристаллизации до предела устойчивости прослойки. Наиболее ярким примером применения этого метода изготовления активных контактных масс являются железные катализаторы для синтеза аммиака с добавками трудно восстанавливаемых окислов. Как показали Миташ и Кейнеке, роль этих добавок сводится к повышению устойчивости. Не содержащие добавок катализаторы обладают вначале такой же активностью, как и активированные, однако они очень быстро снижают свою активность вследствие рекристаллизации. Аналогичную роль приписывает Натта окиси алюминия и хрома по отношению к цинковым катализаторам при синтезе метанола.

За последние годы значительное распространение получил третий способ изготовления активных катализаторов, объединяющий преимущества предыдущих. Он заключается во введении катализатора в качестве

составной части в сложный комплекс. В условиях контактного объема под влиянием повышенной температуры или реагирующих газов активный компонент освобождается, оставаясь равномерно распределенным внутри инертных составных частей первоначального комплекса. В результате удастся создать весьма дисперсную и при этом устойчивую структуру, значительно увеличить активность и срок службы контактных масс и расширить область применения многих активных веществ в сторону более высоких температур.

Первоначальный комплекс, образующий при последующей обработке скелет, содержащий активный компонент, должен удовлетворять следующим требованиям: 1) хорошему развитию поверхности на единицу веса и объема, 2) термической стойкости, 3) широкой возможности вариаций состава.

Этим требованиям удовлетворяет группа веществ, называемых в патентной литературе базообменивателями и представляющих собой соли сложных гетерополикислот. Наибольшее распространение получили комплексы, содержащие кремниевую кислоту, называемые цеолитами.

Изучению этой группы соединений было посвящено большое число работ, из которых наибольший интерес представляют исследования Грунера, проведенные с алюминиевыми цеолитами. Грунер нашел, что основой этой группы являются соединения состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot K_2O \cdot nH_2O$.

Этот комплекс может связывать избыточное количество кремниевой кислоты, которое, вероятно, образует в нем твердый раствор. Зингером было установлено, что при замене в цеолитах окиси алюминия окисями хрома, железа и некоторых других и кремниевой кислоты двуокисями олова, церия и др. основные свойства этих соединений, в частности способность к базообмену, не нарушаются. Для целей синтеза катализаторов удобнее готовить соответствующие цеолиты мокрым способом путем совместного осаждения щелочных и кислых растворов компонентов. Проведенные в нашей лаборатории исследования (Дзисько, Серпер) показали, что и в этом случае образуются соединения постоянного состава, обладающие теми же свойствами, что и цеолиты, приготовляемые сплавлением. Так, в случае алюмоцеолитов образуется устойчивый комплекс состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot K_2O \cdot xH_2O$, который может, однако, захватывать избыточные количества кремниевой кислоты или окиси алюминия в зависимости от условий осаждения. Вариация этих условий влияет также на структуру продукта. Так, повышение температуры осаждения приводит к большему развитию поверхности. Сильно влияет также состояние исходных растворов (степень агрегации). Наилучшие результаты получаются при применении свежеприготовленных растворов. Катализаторы, приготовленные из растворов щелочного силиката, частично агрегированного, обладают пониженной активностью и менее устойчивой структурой. Путем введения в состав этих соединений вместо Al_2O_3 и SiO_2 других окислов можно строить катализаторы, активные в отношении интересующих нас процессов. Термическая устойчивость скелета может регулироваться изменением соотношения между составными частями. Широкие возможности вариаций состава представляет также и способность к базообмену. По окончании осаждения щелочного цеолита часть щелочи в нем может быть заменена другими катионами, являющимися также активными компонентами либо играющими роль стабилизирующих и активирующих добавок. Указанные возможности регулирования свойств путем изменения состава чрезвычайно облегчают задачу создания этим путем активных катализаторов, удовлетворяющих всем особенностям определенного процесса. В ка-

честве примера я остановлюсь вкратце на синтезированных в нашей лаборатории неплатиновых катализаторах для окисления сернистого газа и аммиака. Как известно, предложение применять пятиокись ванадия в качестве катализатора в серноокислотном производстве было сделано еще 40 лет назад. Однако, несмотря на актуальность проблемы неплатиновых катализаторов, это предложение не смогло найти до недавнего времени промышленного использования. Хотя в присутствии пятиокиси ванадия реакция начинается и при сравнительно невысоких температурах, что выгодно отличает этот катализатор от других неплатиновых контактных масс и делает возможным достижение достаточно полного превращения, скорость реакции оказывается очень низкой, в несколько сот раз меньшей, чем для платиновых катализаторов, что лишает чистую пятиокись технического интереса. Многочисленные работы, предпринятые с целью повышения активности пятиокиси ванадия, долгое время не давали положительных результатов. Лишь сравнительно недавно эта проблема была разрешена главным образом Егером путем введения V_2O_5 в состав цеолитов. Проводившиеся в нашей лаборатории работы по изысканию активных ванадиевых катализаторов подобного типа (Гуминская) привели к построению ряда активных катализаторов на основе станноалюмохромоцеолитов ванадия. Эти образцы получают осаждением смеси щелочных растворов силиката и ванадата растворами кислых компонентов. Для упрочнения скелета полезно заменить в осадке часть щелочи окисью бария путем обработки раствором хлористого бария. Таким путем можно приготовить различные цеолиты, содержащие избыток кремниевой кислоты и обладающие различным развитием поверхности и пористости. При обработке сернистым газом при температуре $450-500^\circ\text{C}$ происходит выделение свободной пятиокиси ванадия, остающейся, однако, равномерно и весьма дисперсно распределенной в скелете цеолита. При этом цеолит приобретает светло-желтую окраску, а при низких температурах — светло-зеленую, что связано с образованием сульфата четырехвалентного ванадия. Активность приготовленного таким образом катализатора в несколько сот раз превосходит активность чистой пятиокиси ванадия. Микроскопическое исследование, однако, не позволяет обнаружить отдельных кристаллов даже при увеличении в 800 раз, что указывает на средний поперечник частиц меньше 10^{-4} см.

Для подтверждения предположения, что активность цеолитов обуславливается свободной пятиокисью ванадия, было предпринято сравнительное изучение скоростей протекания реакции на цеолите и пятиокиси. На рис. 2 приведены значения констант скорости реакции окисления SO_2 на чистой пятиокиси и станноцеолите ванадия.

При низких температурах скорость реакции определяется скоростью диссоциации образующегося сульфата ванадила. Положение точек перегиба прямых при одинаковых температурах и почти параллельный ход прямых изменения констант с температурой указывают, что в обоих случаях активность обуславливается свободной пятиокисью ванадия. Несколько пониженные теплоты активации в случае цеолита следует приписать большой дисперсности активного компонента. Предположение о том, что повышенная активность ванадиевых цеолитов обуславливается увеличением активной поверхности, подтверждается также изучением отравления ванадиевых катализаторов трехокисью мышьяка. На рис. 3 по оси абсцисс отложены количества мышьяка, поглощенные катализатором, а на оси ординат — константы скорости реакции. Отравляемость катализаторов, характеризуемая тангенсом углов наклона соответствующих пря-

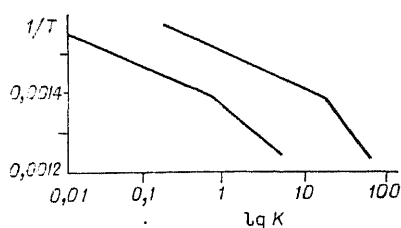


Рис. 2. Зависимость констант скорости реакции окисления SO_2 на чистой пентаокиси и станноцеолите ванадия от температуры.

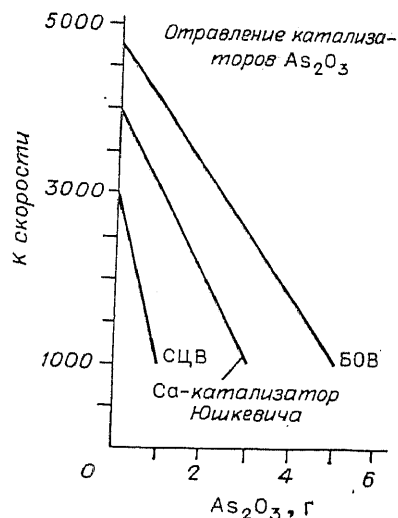


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от количества мышьяка, поглощенного катализатором.

ных, тем меньше, чем выше общая активность. Это следует объяснить высокой концентрацией рабочих мест у активных катализаторов и более медленным ростом каталитической активности с увеличением числа рабочих мест, чем этого требует прямая пропорциональность. Цеолиты ванадия обладают также повышенной устойчивостью по сравнению с чистой пентаокисью. Последняя при длительной работе в значительной степени снижает свою активность, приготовленная же на основе станноцеолита ванадия контактная масса, как показал опыт ее промышленного использования, не снижает заметно активности даже при работе в течение 18 мес. Эти катализаторы проявляют также значительную активность в отношении некоторых других окислительных процессов, как, например, окисление окиси углерода, углеводородов, сероводорода и др.

Определенных успехов удалось добиться благодаря применению цеолитов и в области изысканий активных катализаторов для окисления аммиака. Эта реакция, как известно, сопровождается большим тепловым эффектом. Кроме того, ее необходимо проводить с возможно большей скоростью, так как с увеличением времени пребывания газовой смеси в контактом объеме возрастает удельный вес реакций, приводящих к дефисации азота. Совокупность этих моментов приводит к развитию на поверхности катализатора высокой температуры, и его термическая стойкость оказывается решающим фактором в условиях эксплуатации. До последнего времени был известен лишь один катализатор, удовлетворяющий этому требованию, а именно массивная платина. Многочисленные попытки применения других веществ потерпели неудачу вследствие весьма быстрой потери ими каталитической активности в результате процессов рекристаллизации. Решительных успехов и в этом случае удалось достичь на пути синтеза катализаторов в форме цеолитов. В результате двухлетней работы в нашей лаборатории был приготовлен (Дзисько) ряд активных катализаторов для этой реакции на основе станнохромовых и алюмованадиевых цеолитов. Активными компонентами этих катализаторов являются ванадат и хромат калия. Последний образуется из цеолита, содержащего трехвалентный хром, в результате прогрева в токе воздуха. Цвет катализатора при этом меняется из зелено- в светло-желтый. При обработке водой извлекается хромат калия. Упругость кислорода над катализатором рав-

на упругости чистого хромата калия. Микроскопическое исследование, однако, и в этом случае не позволяет обнаружить отдельных кристалликов активного компонента, что указывает на весьма дисперсное и равномерное распределение его в скелете цеолита. Для повышения активности в обмениваемую часть могут вводиться путем базообмена различные добавки, как то: окиси меди, свинца, марганца, кобальта и др.

В результате варьирования состава скелета удалось построить комплексы, вполне устойчивые в процессе длительной эксплуатации при высоких температурах.

В заключение хочется еще раз подчеркнуть широкие возможности, открываемые описанным способом синтеза катализаторов, значительно расширяющие условия применения многих веществ и позволяющие готовить весьма активные и стойкие контактные массы. Успехи, уже достигнутые за весьма короткий срок на этом пути синтеза катализаторов, позволяют рассчитывать в ближайшем будущем на серьезные сдвиги в технологии многих каталитических процессов. Несомненен также крупный теоретический интерес, который должно представлять изучение подобных катализаторов с высокой концентрацией активных мест.

2. ИЗЫСКАНИЕ АКТИВНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

[Сборник трудов Украинского
научно-исследовательского института. Вып. 1.
Технология серной кислоты. — Одесса. 1935. — С. 8—48]

С самого начала технического оформления контактного производства серной кислоты с помощью платиновых катализаторов выявились их недостатки. Они заключались в слишком высокой стоимости и большой чувствительности платины к некоторым примесям, обычно присутствующим в обжиговых газах, вследствие чего приходилось применять сложные и дорогие методы предварительной очистки. Поэтому в течение нескольких десятков лет в ряде стран проводились испытания различных веществ с целью замены платины, но промышленное применение нашли только окись железа и пятиокись ванадия. Применение окиси железа ограничилось первой стадией окисления в Мангеймской системе, где она одновременно служила для очистки газа от мышьяка перед платинированной сеткой. Неполнота такого способа очистки и сложность установки вследствие наличия двух абсорбционных систем делают этот процесс нерентабельным по сравнению с современными системами, применяющими одну платину. Каталитическая активность пятиокиси ванадия в отношении процесса окисления сернистого газа была исследована еще в 1895 г. Иоганном Вальтером [1]. Позднее, в 1900—1901 г. де Геном был взят ряд патентов [2], описывающих применение ванадиевой кислоты и растворимых ванадатов, нанесенных на асбест, пемзу и другие пористые минеральные носители. Как показал Кюстер [3], в присутствии пятиокиси ванадия реакция начинается при сравнительно невысоких температурах, что выгодно отличает этот катализатор от других неплатиновых контактных масс и делает возможным достижение достаточно полного превращения. Скорость реак-

ции, однако, весьма невелика — в несколько сот раз меньше, чем для платиновых катализаторов, что составляло основную трудность практического использования пятиоксида ванадия. Кроме того, пятиокись ванадия недостаточно устойчива при высоких температурах и постепенно снижает свою активность, вероятно, вследствие рекристаллизации.

В результате многочисленных исследований было предложено большое число способов изготовления ванадиевых контактных масс, свободных от этих недостатков. Как известно, каталитическая активность сильно зависит от дисперсности катализирующего вещества. С уменьшением поперечника первичных частиц каталитическая активность растет быстрее, чем требует прямая пропорциональность. Это указывает на то, что каталитическая активность обуславливается главным образом наименее уравновешенными частями решетки катализатора. Построение активных контактных масс сводится поэтому к созданию возможно более нарушенной структуры катализатора. При высокотемпературных реакциях, к числу которых принадлежит окисление SO_2 , весьма существенно также сохранение этой активной неустойчивой структуры. Для решения этой задачи ряд авторов предлагает вводить в состав ванадиевых катализаторов различные добавки, например окиси железа [4], серебра [5], меди и др.

Катализаторы этого типа были подробно изучены Нейманном [6] и его сотрудниками, объясняющими действие активаторов с точки зрения промежуточных реакций.

В 1914 г. Сламму и Вольфу в лаборатории BASF удалось приготовить активный ванадиевый катализатор, отличительным признаком которого было применение весьма тонко измельченного носителя с частицами диаметром не более 60 μ и главным образом менее 20 μ . В наиболее полной мере разрешить задачу синтеза активных и стойких ванадиевых катализаторов удалось путем введения пятиоксида ванадия в сложный комплекс. В условиях контактного объема под влиянием сернистого газа при повышенной температуре пятиокись ванадия освобождается, оставаясь равномерно распределенной внутри инертных составных частей первичного комплекса. Таким путем удается создать весьма дисперсную структуру катализатора, отличающуюся, кроме того, значительной устойчивостью, так как распределение активного компонента внутри устойчивого комплекса значительно уменьшает скорость рекристаллизации.

В качестве первоначального комплекса наибольшее распространение получили соединения типа цеолитов благодаря их термической стойкости, хорошему развитию поверхности на единицу веса и широкой возможности вариаций состава. Первые образцы ванадиевого катализатора этого типа были приготовлены Егером в 1924 г. в Monsanto Chemical Works в Сент-Луисе.

Дальнейшее усовершенствование своего катализатора Егер произвел, работая в Seiden Company в Питсбурге. В настоящее время имеется большое число патентов, предлагающих ванадиевые массы этого типа. Промышленное применение ванадиевых катализаторов началось в Германии с 1914 г., после работ Сламма и Вольфа в лаборатории BASF, во Франции приблизительно с 1921 г. по способу концерна Кульманна, в США с 1926 г. по способу, разработанному Егером и Берчем, в СССР с 1932 г. в результате работ, проведенных в Москве и в лаборатории катализа Химического ин-та в Одессе.

В настоящее время ванадиевые контактные массы, благодаря своей высокой активности, дешевизне и устойчивости, быстро вытесняют пла-

тиновые катализаторы. По данным Бруно Везера, в 1931 г. 30% всех контактных систем было загружено ванадиевой массой. Достижимая при этом экономия не ограничивается снижением расходов на контактную массу, а в основном заключается в снижении амортизационных и эксплуатационных расходов, благодаря значительному упрощению очистки. Таким образом, применение ванадиевого катализатора позволяет провести глубокую реконструкцию контактного способа производства серной кислоты, в результате которого себестоимость может быть значительно снижена. По мнению некоторых американских специалистов, себестоимость серной кислоты, изготовленной контактным способом с применением ванадиевого катализатора, должна быть ниже стоимости камерной кислоты, даже в случае разбавления до крепости последней. Совершенно понятно поэтому, какое большое значение для развития нашей сернокислотной промышленности имеет проблема изыскания и освоения ванадиевых контактных масс.

СИНТЕЗ АКТИВНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Изыскания ванадиевых катализаторов в лаборатории катализа Одесского химического института были начаты в конце 1928 г.

Первые опыты получения ванадиевого катализатора путем нанесения пятиокиси ванадия и ванадатов серебра, железа и др. на плотный шамот [7] не дали благоприятных результатов. Высокое превращение достигалось лишь при малых скоростях, не представляющих промышленного интереса.

Более удачной оказалась попытка [8] комбинировать пятиокись ванадия с кремнеземом в форме сложного щелочного силиката аналогично искусственным цеолитам. Подобный катализатор обладал весьма высокой активностью, давая превращения 96—97% при объемной скорости около 40. Однако этот образец обладал и серьезными недочетами, обусловливаемыми малой прочностью связи ванадия с кремнеземом. Ванадий целиком отмывался уже при промывке теплой водой. Это вызывало большие потери ванадия в фильтрате и необходимость сохранять большие количества солей, вызывавших уменьшение механической прочности. При отсутствии промывки около половины катализатора получалось в виде пыли, не пригодной для загрузки в контактные аппараты.

Поэтому задача состояла в том, чтобы, сохранив данную структуру цеолита, которая, по-видимому, обуславливает высокую каталитическую активность, найти способ прочно фиксировать ванадий, что, помимо удобств приготовления, должно придать катализатору повышенную устойчивость.

Разрешить задачу удалось в конце 1929 г., вводя в состав катализатора четырехвалентное олово, прибавляемое в форме станната калия.

Оказалось, что при этом ванадий прочно фиксировался в получаемом соединении, названном нами станноцеолитом ванадия, и даже после двукратной промывки горячей водой потери в фильтрате не превосходили 20%.

Добавление большего количества олова уменьшало устойчивость катализатора — он легко восстанавливался сернистым газом, снижая активность.

Уменьшение количества олова вызывало увеличение потерь V_2O_5 с фильтратом.

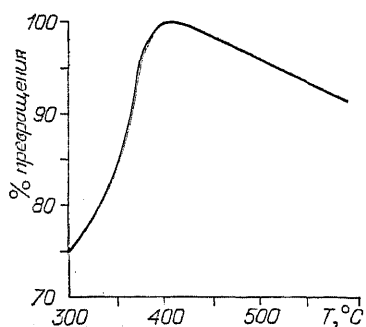


Рис. 1.

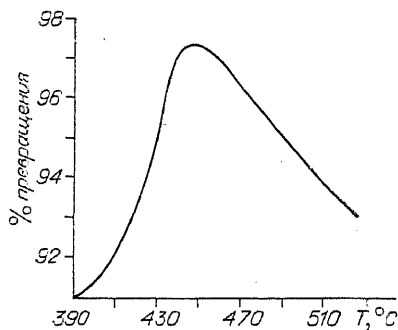


Рис. 2.

Количество ванадия, прочно удерживаемое осадком, составляет 1 моль V_2O_5 на 4 моля SnO_2 , что соответствует соединению, описанному Прандтлем [8], $4\text{SnO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Весьма существенным для катализатора этого типа является содержание в осадке свободной щелочи. Нейтральность раствора при осаждении достигается при связывании кислотой примерно 80% общей щелочности, что соответствует переходу в осадок 2,5—3 молей щелочи на каждый моль V_2O_5 .

Катализатор готовился [9] осаждением серной кислотой смеси силиката натрия, ванадата калия и станната калия при температуре около 70°C .

Полученный осадок отфильтровывался, отжимался и промывался теплой водой при тщательном растирании в течение 10 мин. По окончании промывки осадок отпрессовывался и формовался в виде колбасок, нарезаемых в дальнейшем на цилиндрики размером 3—4 мм. Результаты испытания активности этого катализатора в лабораторной установке при различных температурах и объемной скорости около 35 приведены на рис. 1.

Превращение в 96—97% достигалось при объемной скорости около 95. Катализатор этого типа был исследован на заводском газе Константиновского контактного завода летом 1930 г. [10] в железном аппарате в количестве 10 л.

Несмотря на благоприятные температурные условия, вследствие работы в небольшом масштабе, достигнутые превращения лежали в пределах 94—98%.

За 10 дней, в течение которых велось испытание, активность катализатора осталась неизменной. Эти испытания, показавшие высокую активность этого образца, выявили, однако, и ряд недостатков: 1) малые объемные скорости, 2) потери ванадия в фильтрате при приготовлении катализатора, 3) необходимость промывки, 4) отсутствие полной воспроизводимости при получении активных образцов.

С целью устранения этих недостатков по окончании полужаводских работ вновь приступили к лабораторным изысканиям.

Для устранения промывок рецептура приготовления катализатора была изменена с целью уменьшения образования солей в процессе осаждения катализатора. Для этого олово вводилось в виде раствора хлорного олова, кислотность которого соответствовала примерно 70% суммарной щелочности растворов силиката и ванадата.

Благодаря этому отпала необходимость введения серной кислоты и, вследствие уменьшения количества солей, катализатор получился вполне удовлетворительной механической прочности, не подвергаясь промывкам. Характерно, что это изменение методики помимо упрощения привело также к значительному повышению активности катализатора и, что особенно важно, постоянству его работы. Это следует объяснить отсутствием разрушения при тщательной промывке структуры цеолита вследствие вымывания свободных щелочей. Результаты исследования активности катализатора этого типа при объемной скорости 100 приведены на рис. 2.

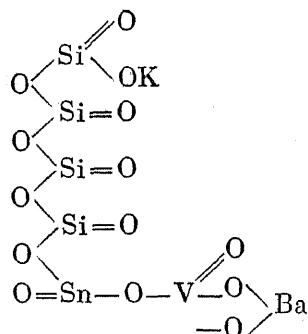
Для предотвращения потерь ванадия в фильтрате, неизбежных в предыдущей рецептуре вследствие гидролиза станноцеолитового комплекса, с переходом в водный раствор щелочного ванадата изучалась возможность получения более устойчивых комплексов, не разлагаемых водой.

С этой целью был поставлен ряд опытов по замене в станноцеолитовом комплексе калия другими катионами. Вводимый металл должен удовлетворять следующим требованиям: 1) образовывать нерастворимый станноцеолитванадиевый комплекс, устойчивый как в слабокислой, так и в слабощелочной среде; 2) не осаждаться щелочами.

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяет барий, введение которого в состав катализатора дает полноту фиксации V_2O_5 и значительно повышает его активность.

Содержащий барий катализатор готовился нейтрализацией растворов силиката натрия и ванадата калия четыреххлорным оловом до слабощелочной реакции при 60—70°C. При этом происходит осаждение станноцеолита ванадия и около 80% от присутствующей пятиокиси ванадия переходит в осадок. Барий вводится замещением в осажденный станноцеолит и благодаря повышенной устойчивости бариевого станноцеолитванадиевого комплекса ванадий полностью переходит в осадок.

После перемешивания осадок отфильтровывается, отжимается и отформовывается без промывки. Механическая стойкость катализатора вполне удовлетворительна. Как видно из сказанного выше, этот образец, обозначаемый нами кратко БОВ, представляет собой цеолит, в неизменяемое ядро которого входит активный компонент V_2O_5 и двуокись олова, а в изменяемую часть — K_2O и BaO . Ориентировочно это можно выразить следующей структурной формулой:



Результаты лабораторного исследования [11] активности катализатора БОВ представлены на рис. 3 (объемные скорости: 1 — 35—55; 2 — 100—125; 3 — 130—140).

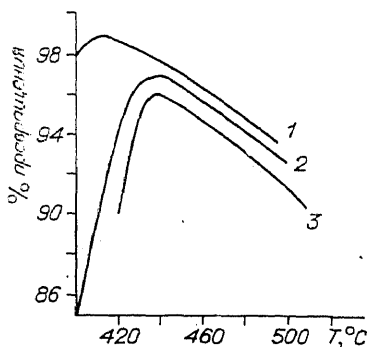


Рис. 3.

Активность его вдвое больше активности стэнноцеолитванадиевого образца 1.

При приготовлении катализатора БОВ недостаток щелочности силиката и ванадата покрывался введением калийной щелочи.

Большой расход ее представлял серьезные затруднения при переходе к производству катализатора в заводском

масштабе. Замена калийной щелочи натронной была связана со значительным снижением активности катализатора.

Для устранения этого затруднения мы изменили методику приготовления в сторону некоторого уменьшения количества вводимого олова и замены натронного силиката калийным, что позволило исключить калийную щелочь. Эти изменения, значительно удешевив катализатор, не отразились на его активности. Все катализаторы, изготовленные описанным методом, представляют собою объемистые осадки белого или светло-желтого цвета. После формовки и сушки некоторые из них принимают светло-розовый оттенок. При обработке в контактной печи при температуре 450–500°C сернистым газом происходит выделение свободной пятиокиси ванадия, и окраска катализатора становится интенсивно-желтой. После работы при низких температурах цвет катализатора переходит в светло-зеленый, что обуславливается образованием в этих условиях сульфата ванадила. Освобождающаяся под действием SO_2 свободная пятиокись ванадия остается равномерно распределенной внутри скелета цеолита. Микроскопическое исследование, даже при увеличении в 800 раз, не позволяет обнаружить неоднородности строения. Высокая дисперсность выделяющейся пятиокиси ванадия, наряду со значительным развитием поверхности, и обуславливает повышенную активность (в несколько сот раз) цеолитов по сравнению с чистой пятиокисью ванадия. Равномерное распределение свободной V_2O_5 внутри устойчивого скелета предохраняет ее от рекристаллизации и обуславливает устойчивость ванадиевых катализаторов этого типа при высоких температурах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ВАНАДИЕВЫХ КОНТАКТНЫХ МАСС ВОЗМОЖНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОБЖИГОВЫХ ГАЗОВ

Как упоминалось выше, одним из существенных требований, предъявляемых к ванадиевым катализаторам, является устойчивость к загрязнениям обжиговых газов. Для выяснения, насколько удовлетворяют этому требованию БОВ, было произведено исследование его устойчивости в отношении таких примесей, как пары воды, хлористый водород, трехокись мышьяка, треххлористый мышьяк, селен, и специальных примесей, появляющихся при сжигании углистых колчеданов, как то: окись и двуокись углерода, углеводороды, сероводород и сероуглерод. Ниже приводятся вкратце результаты этих исследований.

1. Наличие в газовой смеси водяных паров в количестве до 15% по объему в течение 15 ч не снижает превращения.

Т а б л и ц а 1

Количество поглощенной As_2O_3 , г	Процент превращения	Константа скорости	Уменьшение, %
0	96,5	24,12	—
1	96,4	23,68	1,9
2	95,0	19,48	19,3
3	92,4	10,66	55,8
4	88,0	6,09	74,8
5	82,0	2,03	91,6

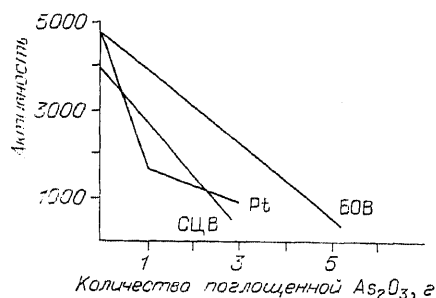


Рис. 4.

2. Примесь хлористого водорода в количестве около 5 мг на литр газовой смеси не снизила выходов.

3. При наличии в обжиговом газе паров трехокси мышьяка последняя полностью поглощается контактной массой, что сопровождается значительным снижением ее активности (табл. 1).

На рис. 4 представлены изменения активности катализаторов ЦЦВ и БОВ, а также платины (по данным Макстеда) в зависимости от количества поглощенной трехокси мышьяка. Как видно из этого рисунка, уменьшение активности для ванадиевого катализатора прямо пропорционально количеству As_2O_3 .

Воспроизводимость катализатора к отравлению (отравляемость), определяемая относительным уменьшением активности на единицу поглощенного яда, очевидно, равна тангенсу угла наклона соответствующих прямых рис. 4. Значение этой величины для различных катализаторов представлено в табл. 2.

Из этих данных следует, что широко распространенный в литературе взгляд о полной устойчивости ванадиевых катализаторов по отношению к трехокси мышьяка следует признать неверным.

Однако по сравнению с платиновыми контактными массами ванадиевые катализаторы несравненно более устойчивы. Так, отравляемость катализатора БОВ в 4000 раз меньше отравляемости платинового катализатора. Найденное уменьшение отравляемости оказывается все же недостаточным для возможности исключения всякой очистки газа от мышьяка. Так, принимая среднее содержание мышьяка в колчедане в 0,1% и переход половины его в газовую смесь [12], в контактный аппарат в отсутствие очистки будет попадать в сутки 13 кг As_2O_3 для системы производительностью в 24 т монгидр/сутки, что приведет к снижению активности ванадиевой контактной массы в первом аппарате на 50% в течение 20 дней. Все же при применении ванадиевых катализаторов вопросы очистки газов от мышьяка, хотя и не устраняются целиком, однако в значительной мере теряют прежнюю остроту. Временные расстройства системы очистки не могут сколько-нибудь существенно отразиться на активности контактной массы. Кроме того, возможна замена дорогой существующей очистительной аппаратуры более простой, что позволит значительно снизить капитальные затраты при строительстве сернокислотных заводов. Аналогично трехокси мышьяка влияет на каталитическую активность ванадиевых катализаторов хлористый мышьяк.

Снижение активности ванадиевых катализаторов в присутствии соединений мышьяка вызывается образованием в условиях контактного объема пятиокси мышьяка.

Т а б л и ц а 2

Образец	Отравленность
Ставниоцеолит-ванадиевый	157
Кальциевый катализатор проф. Юшкевича	70
БОВ	51
Платина	2 000 000

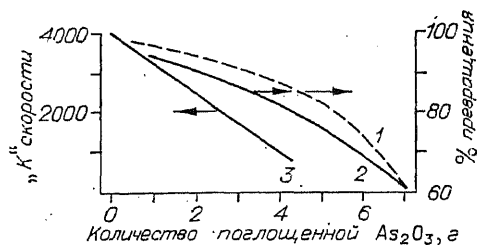


Рис. 5.

Накопление малолетучей пентиоксида мышьяка в контактной массе приводит к уменьшению активной поверхности и понижает упругость диссоциации пентиоксида ванадия, смещая тем самым температурный оптимум в сторону более высоких температур. Так как реакция окисления As_2O_3 обратима при высоких температурах, то можно ожидать восстановления каталитической активности отравленных мышьяком катализаторов путем продувки свободным от мышьяка газом при повышенной температуре. Проведенные в этом направлении исследования подтвердили предположения об обратимости отравления мышьяком. Путем продувки при температуре 500—550°C воздухом или сернистым газом задержанный катализатор мышьяк может быть удален, и каталитическая активность полностью восстановлена.

На рис. 5 приведены кривые отравления (1) и регенерации (2) путем продувки ванадиевого катализатора БОВ, описанного ниже (3 — константа скорости).

4. При изучении влияния селена, добавляемого в количестве до 25% от веса катализатора, обнаружилось снижение активности лишь при низких температурах, меньше 400°C. При более высоких температурах селен беспрепятственно проходит через контактный объем, не задерживаясь катализатором и не оказывая влияния на его активность. Отравленный селеном катализатор восстанавливает свою активность при нагревании до более высоких температур (480—500°C).

Таким образом, при температурном режиме заводских аппаратов, учитывая повышенное парциальное давление селена в лабораторных опытах по сравнению с возможными на практике, присутствие селена следует признать неопасным для катализатора БОВ.

5. Влияние паров серы. При упрощении очистительной установки, возможном в случае работ с ванадиевым катализатором, следует учитывать возможность проникновения к катализатору паров негоревшей серы [13].

С этой целью испытывалось влияние паров серы на наш катализатор. Исследование показало, что за 16 ч работы при пропуске серы в количестве 35% от веса катализатора снижения активности не обнаружено. Поступавшая сера полностью сгорала.

6. Исследование влияния двуоксида углерода на активность ванадиевого катализатора показало, что углекислота, добавленная в количестве 10 об.%, не снижает активности контактной массы.

7. Окись углерода, добавленная к газовой смеси в количестве 2—3%, также не вызывала снижения активности при работе в течение 100 ч.

8. Для выяснения влияния углеводородов к газовой смеси добавлялись гептан, бензол, керосин, смазочное масло. В условиях нормального температурного режима контактной массы все эти примеси окислялись на

ванадиевом катализаторе без снижения его каталитической активности при непрерывной работе в течение 100 ч.

9. При добавлении к газовой смеси сероуглерода в количестве 1% не наблюдалось снижения активности при работе в течение 100 ч.

Сероуглерод при этом полностью окислялся до CO_2 . Также не было обнаружено уменьшения активности при добавлении к газовой смеси в течение 100 ч 2—3% сероводорода. Сероводород полностью окислялся до H_2O и SO_3 .

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 И ВЫВОД ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА

Кинетика контактного окисления сернистого ангидрида мало освещена в литературе.

Между тем совершенно очевидно, что построение оптимального температурного режима заводских контактных аппаратов, их конструкция и условия эксплуатации должны основываться именно на кинетике, обеспечивая необходимые условия для достижения максимальной скорости реакции.

Поэтому перед переходом к заводским испытаниям ванадиевых катализаторов мы сочли необходимым изучить кинетику окисления SO_2 на этих катализаторах [14].

Немногочисленные работы по кинетике контактного процесса ограничиваются исследованиями платиновых катализаторов. Наиболее подробные и достоверные исследования принадлежат Боденштейну и Фнику [15] и Тейлору [16]. Последними авторами установлено следующее уравнение для скорости реакции:

$$-\frac{da}{dt} = K \frac{a - a_1}{c^{1/2}}, \quad (1)$$

где a — концентрация SO_2 во время t ; a_1 — концентрация во время состояния равновесия; c — концентрация SO_3 ; K — константа скорости реакции. Зависимость этой константы от температуры определяется соотношением

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где R — газовая константа; T — абсолютная температура; E — кажущаяся теплота активации, значения которой, вычисленные по данным различных исследователей, приблизительно постоянны в широком температурном интервале и составляют в среднем 16 000 кал.

Для установления оптимальных условий промышленного использования ванадиевых катализаторов и возможности более полного сравнения их с платиновыми нами было предпринято специальное исследование кинетики окисления SO_2 на этих катализаторах. Исследование велось методом протекания в аппарате, позволявшем осуществить изотермическое течение процесса.

В результате работы было установлено, что и для ванадиевых катализаторов скорость реакции удовлетворяет уравнению Тейлора — Ленера.

Введя в это уравнение начальную концентрацию SO_2 — a_0 , степень превращения во время t — x и теоретически возможное превращение

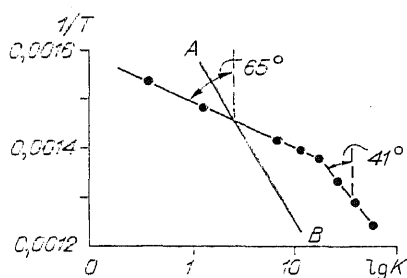


Рис. 6.

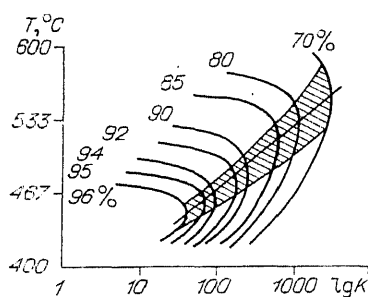


Рис. 7.

при данной температуре — x_m , получим следующее исходное уравнение для расчета процесса конверсии:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{x_m - x}{a_0^{1/2} x^{1/2}}. \quad (3)$$

Зависимость константы от температуры оказалась для ванадиевых катализаторов более сложной.

Результаты экспериментального исследования представлены на рис. 6. Прямая АВ соответствует Pt контактным массам, ломаная — ванадиевому катализатору.

Как видно из этого рисунка, в случае ванадиевых контактных масс, в противоположность платиновым катализаторам, вместо одной прямой в широком температурном интервале получаются две прямые, пересекающиеся при температуре около 440°C. Наклон правой прямой соответствует кажущейся энергии активации, равной 20 000 кал. Наклон левой прямой соответствует кажущейся энергии активации 50 000 кал.

Соответственно различен и внешний вид катализатора. После работы при температуре выше точки перегиба он желтого цвета, ниже — светло-зеленого. Полученные результаты указывают на неоднородность процесса окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе. Б. Неймани [6] с сотрудниками, изучив каталитическую активность в отношении окисления SO_2 ряда окислов, показали, что для большинства из них активность ограничивается со стороны низких температур образованием сульфатов.

Результаты настоящего исследования позволяют количественно проследить это явление для ванадиевой контактной массы. Окисление SO_2 на этом катализаторе можно рассматривать аналогично схеме Тейлора — Ленера для платины как реакцию SO_2 с кислородом катализатора. Образующийся SO_3 , оставаясь на поверхности, замедляет процесс пропорционально корню квадратному из концентрации SO_3 в газовой фазе. Основное отличие ванадиевых катализаторов заключается в том, что, начиная с определенной температуры, скорость десорбции образовавшегося SO_3 или диссоциации его соединения с активным компонентом катализатора (вероятно образование сернокислого ванадила) становится меньше скорости образования и, как самый медленный этап, начинает определять скорость всего процесса окисления. Это объясняется более высоким температурным коэффициентом процесса освобождения поверхности ванадиевых катализаторов по сравнению с платиновыми. Для температур, превышающих 440°C, реакция протекает на обоих катализаторах почти одинаково, если не считать небольшого различия кажущихся теплот активации (20 000 кал для ванадиевой массы и 17 000 кал для платины). С пониже-

нием температуры ниже 440°C кажущаяся теплота активации для платины остается постоянной вплоть до температуры 150°C (минимальная из исследованных температур), для ванадиевого же катализатора резко возрастает до 50 000 кал, и соответственно скорость реакции начинает быстро падать, составляя при 375°C всего $1/35$ от скорости при 440°C . Из этой особенности ванадиевых катализаторов можно сделать ряд важных выводов для производственной характеристики этих контактных масс.

Полная аналогия процесса на ванадиевом и платиновом катализаторах в температурном интервале работы заводских контактных аппаратов ($450\text{--}550$) доказывает возможность успешной замены платиновых масс ванадиевыми в существующих системах. Однако указанное выше быстрое снижение скорости реакции при температурах ниже 440°C вводит два усложняющих фактора в эксплуатацию контактных систем с ванадиевыми катализаторами. Во-первых, для пуска необходимо разогреть аппарат воздухом до $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$; во-вторых, при эксплуатации температуру входа газа в контактную массу необходимо поддерживать не ниже того же уровня. Последний недостаток не является принципиальным, поскольку рациональное использование контактного объема требует при применении любых катализаторов начала процесса при возможно более высоких температурах. В современных аппаратах, благодаря внутреннему теплообмену, достигается температура газа при входе в массу порядка $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ при температуре входа в аппарат $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Более существен первый недостаток, усложняющий пуск. Усиление пусковых подогревателей требует серьезного внимания при переходе на ванадиевые контактные массы.

Проведенное исследование позволяет вычислить изменение скорости реакции в зависимости от температуры и степени превращения.

Подставляя в уравнение (1) $K = K_0 e^{-E/RT}$, получим

$$\frac{dx}{dt} = K_0 e^{-E/RT} \frac{x_m - x}{a_0^{1/2} x^{1/2}}, \quad (4)$$

где E — кажущаяся теплота активации, равная для ванадиевых катализаторов при температуре выше 440°C 20 000 кал, при температуре ниже 440°C 50 000 кал. На рис. 7 изображены вычисленные по уравнению (4) кривые изменения скорости реакции с температурой для различных степеней превращения для ванадиевого катализатора и пятипроцентного заводского газа. Каждой степени превращения соответствует своя оптимальная температура. Соединяя максимумы кривых, получим оптимальную кривую изменения температур вдоль слоя контактной массы, обеспечивающую максимальную скорость реакции

$$K = \frac{P_0^2}{t} \left(x_m^{\frac{1}{2}} \ln \frac{x_m^{\frac{1}{2}} + x^{\frac{1}{2}}}{x_m^{\frac{1}{2}} - x^{\frac{1}{2}}} - 2x^{\frac{1}{2}} \right),$$

откуда

$$t = \frac{P_0^2}{K} \left(x_m^{\frac{1}{2}} \ln \frac{x_m^{\frac{1}{2}} + x^{\frac{1}{2}}}{x_m^{\frac{1}{2}} - x^{\frac{1}{2}}} - 2x^{\frac{1}{2}} \right).$$

Последнее выражение позволяет вычислить время соприкосновения, необходимое для проведения различных частей процесса окисления. Из

этого уравнения, преобразованного в формулу

$$\frac{P_0}{t} = \frac{P_0^2 K_0 e^{-\frac{E}{RT}}}{x_m^2 \ln \frac{\frac{1}{x_m^2} + \frac{1}{x^2}}{\frac{1}{x_m^2} - \frac{1}{x^2}} - 2x^{\frac{1}{2}}},$$

где левая часть пропорциональна производительности, можно определять изменение производительности с изменением состава газа и находить оптимальные крепости для работы в заданных условиях.

Полученные формулы позволяют построить рациональный метод расчета контактных аппаратов, имеющий целью максимальное приближение действительного температурного режима к оптимальному.

ЗАВОДСКИЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА БОВ

На основании благоприятных результатов лабораторных исследований было решено произвести загрузку заводских аппаратов для выяснения возможности и рациональности замены платины ванадиевой массой на существующих контактных заводах, без изменения аппаратуры.

Для проведения работы Константиновским химкомбинатом была предоставлена система I производительностью 12,5 т моногидрата в сутки.

Система снабжена:

- 1) ручными печами Малетра производительностью 11 т колчедана в сутки;
- 2) пыльной камерой длиной 6 м, высотой 3 м и шириной 2,8 м;
- 3) чугунным газоходом длиной 9 м, диаметром 870 мм, футерованным изнутри;
- 4) свинцовым холодильником длиной 59 м овального сечения $1,10 \times 0,60$;
- 5) форвапером;
- 6) тремя промывными башнями, насаженными коксом, орошаемых:
 - I кислотой $2-3^\circ$ Ве в количестве $1 \text{ м}^3/\text{ч}$;
 - II кислотой $2-7^\circ$ Ве в количестве $1 \text{ м}^3/\text{ч}$;
 - III около 20° Ве в количестве $1 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- 7) башней-фильтром, заполненной коксом, высотой 7—2 м, диаметр 1,5 м;
- 8) тремя сушильными башнями, из которых первая насажена коксом, а последние кольцами Рашига размеров 50×50 , орошаемыми:
 - I кислотой 62° Ве в количестве $1-1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$;
 - II кислотой $64-65^\circ$ Ве в количестве $6-7 \text{ м}^3/\text{ч}$;
 - III кислотой $65-65,5^\circ$ Ве в количестве $6-7 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- 9) брызгоулавливателем, представляющим собою горизонтальный цилиндрический котел, заполненный коксом, длиной 5,5 м, диаметром 1,7 м с количеством кокса около 8 м^3 ;
- 10) вентилятором Рута производительностью 40 $\text{м}^3/\text{мин}$;
- 11) маслоотделителем, представляющим собой котел того же типа и размеров, что и брызгоулавливатель;
- 12) огневым подогревателем типа Грилло — Шредера с поверхностью нагрева $38-40 \text{ м}^2$ с дутьевой топкой;

13) двумя контактными аппаратами системы Грилло — Шредера старого типа без охлаждающего кожуха, снабженными изоляцией из обыкновенного кирпича толщиной 25 см, с воздушной прослойкой толщиной 7 см, диаметром 1,7 м, высотой 4 м с четырьмя полками;

14) двумя экономайзерами трубчатого типа диаметром 1,5 м, высотой 4,621 м, состоящими каждый из 186 труб диаметром 48—51;

15) ангидридным холодильником трубчатого типа диаметром 1,5 м, высотой 4,62 м с 130 трубками диаметром 70—76;

16) абсорбционной установкой, состоящей из двух олеумных и одного моногидратного абсорберов.

Схема контактного узла допускает последовательное включение аппаратов, одновременный выпуск свежего газа в I и II аппараты, охлаждение газа после первого аппарата в промежуточном теплообменнике и непосредственное направление из I аппарата во II. Малая производительность и низкая крепость газа не позволили, однако, осуществить ведение процесса с промежуточным теплообменом, и второй теплообменник пришлось выключить.

Контактная масса для загрузки заводских аппаратов готовилась по описанной выше методике БОВ, исходя из ванадата калия, полученного от Московского завода Ределем, силиката калия, приготовленного на Константиновском зеркальном заводе, технического хлористого бария и хлорного олова, изготовленного хлорированием технического хлористого олова. Для приготовления массы была оборудована небольшая мастерская, снабженная рядом деревянных освинцованных чанов для приготовления растворов исходных компонентов, мешалками, прессом, формовочными машинами и сушилкой. Процесс приготовления массы складывался из следующих операций: 1) приготовления растворов силиката калия; 2) приготовления растворов ванадата калия; 3) приготовления растворов хлорного олова; 4) приготовления растворов хлористого бария; 5) отмеривания и смешивания растворов силиката калия и ванадата калия, разбавления водой до содержания 20 г/л SiO_2 и нагревания острым паром до 70°C ; 6) медленного прибавления раствора SnCl_4 при непрерывном интенсивном перемешивании до нейтрализации 73% общей щелочности; 7) прибавления 20%-ного раствора хлористого бария и тщательного перемешивания; 8) фильтрования массы через полотно; 9) отжатия ее под прессом до консистенции густого теста; 10) отформовывания в виде колбасок диаметром 5 мм; 11) сушки в токе воздуха при $80\text{--}100^\circ\text{C}$; 12) ломке и отсеиве мелочи.

Свежеотформованная масса содержала 70% влаги; после сушки при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ содержание воды снижалось до 20—25%. Окончательное удаление воды можно было бы провести в самом контактном аппарате, однако, так как эта операция сопровождается уменьшением объема на 10—15%, мы, опасаясь неравномерности залегания массы в конверторе, провели ее в отдельном аппарате. Масса была загружена в контактный аппарат соседней системы и прогревалась в токе воздуха в течение 3 сут. Температура входящего воздуха постепенно повышалась до $400\text{--}420^\circ\text{C}$. Всего было приготовлено контактной массы 1969 кг, или в пересчете на сухую массу 1841 кг. Результаты испытания средней пробы массы в лабораторной установке при объемной скорости 100 приведены в табл. 3 и на рис. 8.

Просушенная контактная масса состояла из цилиндриков диаметром 4—6 мм, высотой 4—10 мм. Вес 1 л — 0,5 кг. Содержание пятиокси ванадия — 9,0%. Результаты измерения гидравлического сопротивления

Таблица 3

Время, ч	Температура, °C	Скорость	% SO ₂ входящей смеси	% SO ₂ выходящей смеси	Процент превращения
12,40	502	400	10,2	0,79	2,3
13,05	480	400	9,5	0,525	94,5
13,30	485	400	9,7	0,485	95,0
—	475	400	8,6	0,335	96,1
—	475	400	9,0	0,325	96,4
14,15	470	400	8,2	0,335	95,9
14,30	470	400	8,6	0,31	96,4
15,05	465	400	8,2	0,282	96,57
15,15	460	400	8,5	0,282	96,69
15,30	455	400	8,0	0,264	96,7
15,50	450	400	8,4	0,260	96,92
16,05	440	400	8,15	0,238	97,08
16,30	430	400	8,15	0,268	96,7

Таблица 4

Аппарат	Полка	Высота слоя, см	Объем, л	Вес, кг
I	4	11	250	125
	3	20	454	227
	2	20	445	222
	1	10	213	107
Всего ...		61	1362	681
II	4	22	500	250
	3	28	636	318
	2	30	681	340
	1	24	544	272
Всего ...		104	2361	1180
Оба аппарата		165	3723	1861

слоя массы высотой 130 мм при различных скоростях воздуха приведены на рис. 9. Здесь w — фиктивная скорость газа в минуту; h — потеря давления в 1 мм водяного столба. Выражая гидравлическое сопротивление формулой Рамзина [17]:

$$h = a\gamma w^n H,$$

где H — высота слоя в мм, γ — вес 1 м³ в кг, можно вычислить из приведенных экспериментальных данных значение коэффициентов a и h : h , очевидно, равно тангенсу угла наклона (см. рис. 9), т. е. 1,33; $a = 0,45$.

Проведенный на основе этих данных расчет показывает, что величина гидравлического сопротивления контактной массы лежит в допустимых пределах и не может создать затруднений для работы вентилятора. Механическая прочность массы вполне удовлетворительна и после обработки сернистым газом значительно возрастает, что совершенно исключает возможность ее механического разрушения во время эксплуатации.

По окончании просушки контактная масса была перегружена в контактные аппараты I системы.

Согласно произведенному расчету, были загружены следующие количества массы на разные полки (табл. 4).

Для предотвращения просыпания массы, а также для уничтожения мертвых объемов контактной массы вблизи решетки катализатор помещался на подкладку из инертного материала. Предварительное исследование показало непригодность для этой цели имевшегося в нашем распоряжении кварца, так как он растрескивался и поэтому не мог служить надежной подкладкой для массы. Поэтому мы заменили его керамикой, полученной дроблением битых колец Рашига. Кольца измельчались до размера 15—30 мм и насыпались на решетку сплошным слоем высотой 1,5 см.

Для измерения температур были установлены 10 термопар: при входе в контактный аппарат и после каждой полки. Термопары железоконстантановые, длиной 1,5 и 2 м, были предварительно проградуированы по точкам. Количество газа, поступавшего в контактный аппарат, заме-

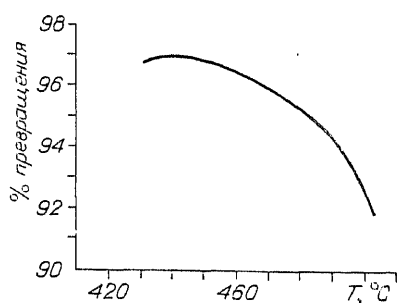


Рис. 8.

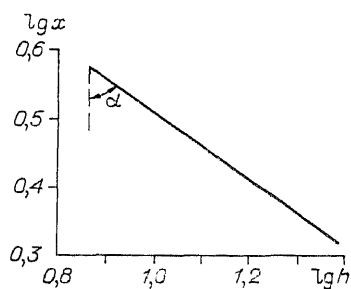


Рис. 9.

рялось с помощью трубки Пито, установленной на прямом участке газопровода, между маслоотделителем и I теплообменником.

Степень конверсии вычислялась по начальной и конечной концентрациям сернистого газа. Анализ производился по методу Рейха: крепкого газа — перед первым теплообменником, слабого газа — после ангидридного холодильника или олеумного абсорбера.

Анализ слабого газа после абсорбции производить нельзя, так как первая и вторая системы имеют общий моногидратный абсорбер. Анализ газа, содержащего SO_3 , представляет известные затруднения вследствие быстрого разъедания каучука и обесцвечивания иода образующимися органическими продуктами. Для устранения этого газ перед поступлением в анализатор пропусклся через промывалку с моногидратом для поглощения SO_3 .

Чтобы предохранить раствор иода от попадания брызг моногидрата, содержащего органические вещества, между промывалкой и анализатором помещался брызгоулавливатель, состоящий из банки, заполненной стеклянной ватой. Загрузка массы была закончена 28/VIII. Одновременно с разогревом аппаратов производилась изолировка всех газопроводов и второго теплообменника, вследствие чего разогрев аппаратов задержался до 8/IX.

Для разогрева второго аппарата до температур, допустимых для начала насыщения, было открыто лудло из подогревателя на второй контактный аппарат на 9 витков. Благодаря этому и сильной форсировке подогревателя удалось достичь следующих температур, приведенных в табл. 5.

9/IX открыт шибер из печей на пыльные камеры и пущен газ.

Постепенное нарастание крепости газа регулировалось лючками на холодильнике.

Таблица 5

Время, ч	Давление после вентиллятора	Показания термопар, °C									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8/IX											
13	93	502	492	473	449	409	420	419	412	399	375
15	98	505	499	484	463	424	425	425	419	408	462
9/IX											
15	104	505	500	485	460	420	425	425	428	406	464

Таблица 6

Время, ч	% SO ₂	Показания термопар, °C									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	0,2	505	500	485	463	420	425	425	419	425	385
17	0,45	487	503	517	410	429	419	442	437	420	392
18	0,51	477	495	514	490	435	413	440	435	423	395
19	0,41	462	490	514	517	459	413	443	455	434	405
20	0,52	470	494	494	534	484	417	439	471	447	414
21	—	468	505	497	492	469	407	432	465	413	475
22	—	469	514	504	495	470	405	422	492	448	502
23	—	473	527	523	510	480	415	425	429	430	425
34	—	460	500	500	495	463	420	440	435	425	410

Изменение температур в процессе насыщения видно из табл. 6.

Перемещение процесса насыщения с полки на полку можно ясно проследить по смещению максимального разогрева. При этом интересно, что этот разогрев значительно превышает теплоту окисления SO₂.

Для содержания 0,5% SO₂ разогрев должен был бы составить всего около 18°, между тем, как видно из таблицы, он достигает 50—60°.

Это следует объяснить сильной экзотермичностью процесса насыщения, что вполне понятно, учитывая наличие в контактной массе свободных оснований.

В 5 ч, по выходе из ангидридного холодильника, появился хлор; в 7 ч появился туман после первого аппарата; в 11 ч появился туман после второго аппарата.

Крепость газа нарастала очень медленно, составив к 6 ч 9/IX всего 1,4%. В 17 ч удалось повысить крепость до 4—4,5% и через 20 ч крепость, постепенно нарастая, достигла 5—6%. Для ликвидации возможного восстановления массы она по окончании насыщения была разогрева до возможно более высоких температур: в первом аппарате, благодаря форсировке подогревателя, во втором — благодаря непосредственному пуску свежего газа из подогревателя во второй аппарат.

Максимальный разогрев во втором аппарате виден из табл. 7 и разогрев I аппарата из табл. 8.

После этого температура постепенно снижалась до достижения оптимального режима. Превращение при этом постепенно повышалось и достигло 12/IX 95—97%.

15/IX в 14 ч система была остановлена вследствие аварии огневого подогревателя. 18/IX, по окончании ремонта подогревателя, начат разогрев контактных аппаратов воздухом. Во время разогрева разорвало газопровод, соединявший I аппарат со II, поэтому в дальнейшем мы были

Таблица 7

Время, ч. мин	Давление после вентилятора	Показания термопар, °C										Крепкий газ	Слабый газ	Процент превращения
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
10/IX	14,6	445	545	532	505	488	442	532	537	517	490	5,63	0,02	61,6
18.20														
19.00	14,6	447	542	530	512	478	442	537	537	520	492	5,2	1,07	79,5
19.20	14,6	445	542	532	512	477	437	534	538	520	437	5,2	1,23	76,4
10.00	15,2	447	545	533	512	477	440	532	542	523	497	5,22	—	—

Таблица 8

Время, ч. мин	Давление после вентиля- тора	Показания термопар, °C										Крепкий газ	Слабый газ	Процент превра- щения
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
8.30	17,5	490	595	595	578	561	477	516	515	498	487	5,03	0,52	89,9
—	—	502	607	605	585	570	485	520	525	506	485	4,61	0,52	89,8
10.00	—	497	604	602	581	567	484	519	522	502	482	—	—	—
10.20	—	497	601	599	581	567	482	515	522	502	463	—	—	—
11.00	—	498	601	600	580	567	475	520	524	505	482	5,53	0,49	91,8

принуждены вести процесс разогрева по рабочей схеме. Превращение держалось на низком уровне, так как большие потери тепла во втором экономайзере не позволяли зажечь II контактный аппарат (табл. 9).

23/IX в 5 ч, благодаря форсировке подогревателя, удалось зажечь второй аппарат, и превращение держалось до 14 ч на уровне 95,5—96%. После этого, вследствие плохого качества угля, упала температура вхо-

Таблица 9

Время, ч. мин	Давление после вентиля- тора	Показания термопар, °C										Крепкий газ	Слабый газ	Процент превра- щения
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
12.00	61	475	543	532	517	482	335	335	337	342	336	3,31	0,83	80,7
12.30	—	475	547	536	523	490	343	342	338	341	332	3,32	0,61	81,7
13.30	61	472	552	542	530	497	353	350	335	332	327	3,73	0,72	80,6
14.00	—	467	552	542	532	495	357	352	337	342	327	4,14	0,79	80,6
15.00	—	457	555	551	540	507	367	366	361	352	339	4,11	0,87	78,8

да в I аппарат, и соответственно снизилась температура во II до полного прекращения процесса.

Разогреть второй аппарат удалось лишь после установки отвода с I контактного аппарата на II. Превращение при этом достигло 94—97% и устойчиво держалось на этом уровне.

УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА

Как указывалось выше, при обсуждении кинетики окисления SO_2 на ванадиевых катализаторах одним из основных затруднений их использования должно явиться быстрое уменьшение скорости реакции при снижении температуры ниже 440°C . В связи с этим представило значительный интерес определение минимальной температуры входа для заводских аппаратов полочного типа. С этой целью были проведены опыты снижения температуры входа в I аппарат до начала затухания. Результаты представлены в табл. 10 и на рис. 10.

Как видно из этих данных, минимальная температура входа равна 380°C , ниже этой температуры снижать вход в I аппарат нельзя ни при каких условиях, так как происходит затухание верхних полок аппарата.

Результаты аналогичного исследования для II аппарата представлены на рис. 11. Минимальная температура входа составляет 430°C .

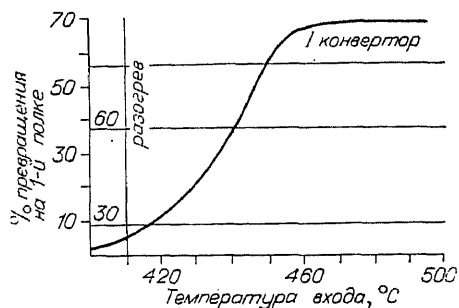


Рис. 10.

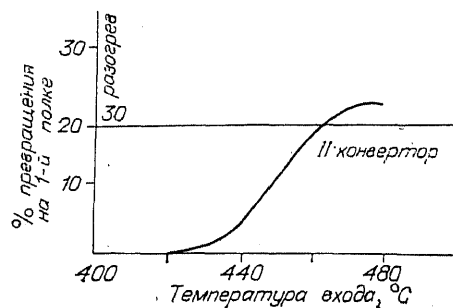


Рис. 11.

Как видно из предыдущего, степень переработки SO_2 определяется всеми температурами в обоих аппаратах и достигает максимального значения лишь при вполне определенной кривой изменения температур.

Однако скорость превращения в I аппарате настолько велика, что небольшие колебания в нем температур не очень сильно отражаются на конечном результате. Кроме того, вследствие малого выделения тепла во II аппарате соотношение в нем температур по отдельным полкам постоянно в широких пределах изменения самих температур. Температура середины II аппарата может до известной степени, при прочих равных условиях, характеризовать температурный режим всей системы. Поэтому именно эта температура взята за основу при установлении оптимального температурного режима. Влияние ее на общий выход представлено на рис. 12.

Распределение температур по полкам, при нормальной работе системы видно из приводимых в таблицах выписок из технического журнала, для различных крепостей газа. Максимальное превращение 95% лежит в интервале температур 450—480°C, т. е. в интервале 30°C, что вполне достаточно для заводской регулировки процесса.

Для общей характеристики работы системы в табл. 11 приведены среднемесячные превращения за все время работы системы.

Таблица 10

Время, ч	Давление после вентилля- тора	Показания термпар, °C										Крепкий газ	Слабый газ	Процент превра- щения
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
2/X														
1	1,77	423	494	562	561	543	457	477	493	472	450	5,7	0,35	93,8
2		420	490	562	560	542	457	481	493	470	451	5,7	0,35	93,8
3		420	484	561	561	542	457	481	492	470	451	5,4	0,318	94,1
4		415	467	555	560	540	457	481	492	470	451	5,0	0,305	93,9
5		410	447	555	557	540	457	477	437	470	451	4,8	0,273	94,3
6		422	432	4542	560	540	455	472	485	470	451	4,26	0,208	95,1
3/X														
7	18,4	412	422	532	547	527	452	467	482	467	462	5,3	0,245	95,4
8		412	422	532	547	517	452	467	497	462	457	5,3	0,233	95,6
9		410	420	530	551	532	451	468	475	462	443	5,3	0,233	95,6
10		407	421	537	556	537	451	461	475	462	445	5,9	0,275	94,6
11		408	419	532	555	542	450	473	480	465	446	5,9	0,318	94,6
		405	415	518	530	515	445	460	465	455	440	5,3	0,270	94,9

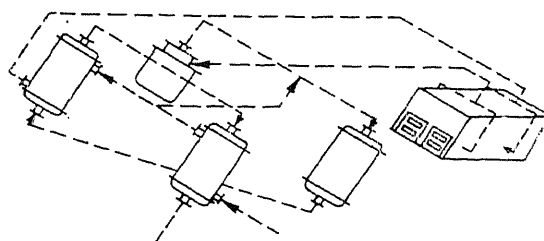
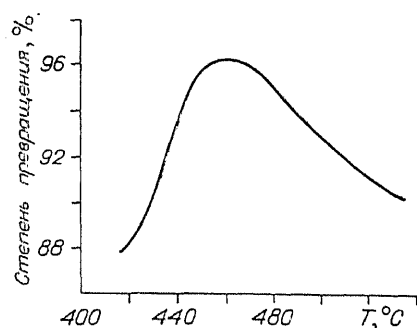


Рис. 13.

Рис. 12.

Как видно из таблицы, работа системы характеризуется в первые 8 мес средним превращением около 93%, несмотря на перегрузку в отдельные периоды и частые остановки. В дальнейшем работа системы заметно ухудшилась, что видно из снижения среднего процента превращения примерно до 91% и перемещения температурного максимума со 2-й полки на 3-ю.

Это ухудшение работы системы можно было приписать ухудшению теплового режима, выразившемуся в снижении температур во втором аппарате. Действительно, разогрев во втором аппарате и общая температура значительно снизились по сравнению с первым периодом работы. Перемещение температурного максимума в I аппарате на 3-ю полку следует приписать засорению 1-й полки окалиной, выносимой из огневого подогревателя. Низкое превращение в январе 1934 г. явилось следствием протравливания труб во втором теплообменнике. Анализ слабого газа непосредственно после второго аппарата соответствовал превращению около 92%. Возможно, что это послужило причиной снижения превращения в предыдущие месяцы. Во всяком случае основная причина снижения превращения заключалась в значительных потерях тепла перед вторым аппаратом. Поэтому во время остановки системы для смены труб второго теплообменника решено было изменить коммуникацию контактного узла по схеме, предложенной начальником цеха, инженером А. Е. Гриневым.

Как уже упоминалось, низкая концентрация газов не позволяла осуществить промежуточный теплообмен. Второй теплообменник прищ-

Таблица 11

Месяц	1932 г.	1933 г.	1934 г.	Примечания
	% превращения			
Январь	—	87,8	81,5	1) Неверный контроль 2) Начато сжигание углистых колчеданов в количестве 30—40%
Февраль	—	92,7 ¹⁾	90,5	
Март	—	88,2	91,4	
Апрель	—	93,4	93,8	
Май	—	94,5	94,9	
Июнь	—	91,9	94,6	
Июль	—	94,9	94,5	
Август	—	92,4	96,8	
Сентябрь	—	89,9	96,2	
Октябрь	94,0	91,0	95,3	
Ноябрь	94,2	91,4	94,8	
Декабрь	—	90,4 ²⁾	94,9	

Т а б л и ц а 12

Проба	Температура, °С	Процент превращения	Объемная скорость	Константа скорости
1 полка	460	95,2	140	19,82
2 »	460	96,6	140	24,62
3 »	460	94,9	140	19,14
4 »	460	95,9	140	21,89
Испытание средней пробы до загрузки	460	96,5	140	24,12

лось выключить, и система работала при последовательном включении контактных аппаратов, без промежуточного теплообмена, но со сложной коммуникацией, что вызывало значительные потери тепла. Для уменьшения потерь тепла в I контактном аппарате высота его была значительно уменьшена, и вывод газа осуществлен через трубу, проходящую внутри аппарата. Изменение схемы включения представлено на рис. 13. В конце февраля 1934 г. было произведено указанное изменение схемы включения аппаратов. Первый контактный аппарат был вскрыт, и контактная масса выгружена. При этом обнаружено, что в верхней части 1-й полки контактная масса сцементирована пылью в сплошную корку, оставляя для прохода газа лишь небольшое сечение по периферии аппарата. Со всех полок были отобраны пробы, после чего контактная масса была перегружена в новый аппарат.

Масса, находившаяся на 1-й полке, загружена на 4-ю полку, а бывшая на 4-й — на верхнюю.

Слежавшаяся часть массы верхней полки была разрыхлена и отсеяна от пыли. Результаты лабораторных испытаний отобранных проб массы приведены в табл. 12.

Как видно из этих данных, активность контактной массы после работы в течение 18 мес почти не изменилась.

Анализ массы установил содержание на всех полках заметных количеств мышьяка: на 1-й полке — 0,003 %, на 2-й полке — следы по Маршу.

Эти количества, достаточные для вывода из строя Pt контактной массы, не отразились на активности катализатора БОВ.

Неизменность активности массы подтвердила также эксплуатация после переделки контактного узла, устранившая охлаждение газа перед вторым аппаратом. За апрель и май 1934 г. достигался тот же уровень превращения, что и в первые месяцы после загрузки (октябрь и ноябрь 1932 г.).

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕШЕВОГО ВАНАДИЕВОГО СЫРЬЯ

Как следует из предыдущего, ванадиевый катализатор БОВ вполне удовлетворял по своей активности заводским требованиям, что позволяло поставить вопрос о широком внедрении его в производство взамен платиновых контактных масс. Определенными затруднениями при этом являлись недостаток и сравнительно высокая стоимость ванадата калия, из-

Т а б л и ц а 13

Род массы	Константа скорости		Вес 1 м ³ , кг
	при 400°C	при 450°C	
БОВ	1,4	17,8	500
БАВ	1,2	28,5	430
Хромоцеолит	1,5	28,2	440
Хромоцеолит, приго- товленный на уральских щелоках	—	29,8	530

готовляемого заводом Ределем, и необходимость введения в катализатор дефицитного импортного олова. Поэтому по окончании заводских опытов нами было предпринято исследование возможности исключения олова из состава катализатора и использования дешевых источников ванадиевого сырья.

Простое исключение олова из состава катализатора БОВ приводит к снижению активности.

Это указывает на то, что специфичная структура цеолитов весьма существенна для активности катализатора. Поэтому мы пошли по пути сохранения цеолитной структуры, благодаря замене двуокиси олова другими компонентами, образующими цеолиты, а именно: окисями алюминия и хрома. Таким образом, удалось приготовить активные катализаторы на основе алюмо- и хромоцеолитов. Сопоставление свойств различных образцов приведено в табл. 13.

Основные ресурсы ванадия в СССР заключаются в керченских рудах и титаномagnetитах. Соответственно этому мы изучали возможность использования в качестве ванадиевого сырья ванадата кальция, изготавливаемого Керченским заводом из шлаков при переработке керченских руд и содержащих ванадий щелоков, получаемых по методу Гиредмета из шлаков переработки ванадистых чугунов, получаемых в результате доменных плавок уральских титаномagnetитов. Применяя последовательную противоточную обработку ванадата кальция растворами поташа, удастся достигнуть достаточно полного извлечения ванадия при отсутствии карбонатности в конечных щелоках, вредно влияющих на активность катализатора, как видно из рис. 14.

В полученных таким образом щелоках наряду с ванадатом калия содержится избыток КОН. При приготовлении из них катализаторов как по методу БОВ, так и на основе алюмоцеолитов (метод БАВ) были получе-

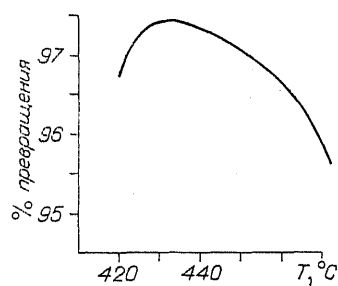
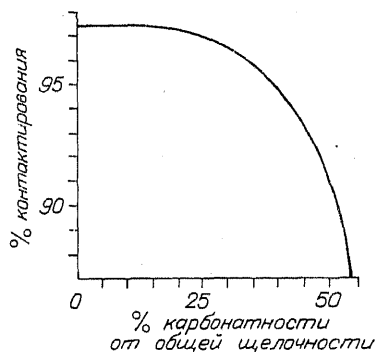


Рис. 14.

Рис. 15.

Т а б л и ц а 14

Аппарат	Полка	Вес, кг	Объем, л	Высота слоя, см
I	4	144,5	320	11,5
	3	147,0	330	12,0
	2	151,0	335	12,5
	1	141,0	310	11,0
В с е г о . . .		583,5	1295	47
II	4	276	614	24
	3	254,5	565	23
	2	246,5	560	23
	1	267,5	590	24
В с е г о . . .		1045,0	2329	94
В с е г о воздушнo-су- хой массы		1628,5	3624	141

ны образцы высокой активности, не уступающие контактнм массам, изготовленным из чистого ванадата калия.

Основное затруднение заключалось в этом случае в наличии в них значительных количеств хроматов. Оказалось, что шестивалентный хром является вредной примесью, значительно снижающей активность приготовленного из него катализатора.

Попытки изменения методики в направлении снижения степени фиксации хрома не привели к значительному успеху.

Более удачным оказался метод восстановления хроматов до трехвалентного хрома с помощью сернистого газа и приготовление из обработанных таким образом щелоков катализаторов типа хромоцеолитов. Полученные этим способом катализаторы из уральских щелоков с большим содержанием хрома по своей активности даже несколько превосходят образцы БОВ и БАВ.

Новая методика изготовления ванадиевых катализаторов БАВ и способ переработки ванадата кальция были использованы при изготовлении массы для систем II и III Константиновского химического завода.

В результате обработки ванадата кальция поташем получались щелока, содержащие от 15 до 30 г пятиокси ванадия в литре и значительное количество КОН. Катализатор готовился осаждением смеси этих щелоков с силикатом калия раствором хлористого алюминия.

Избыточная щелочность покрывалась добавлением к раствору хлористого алюминия соляной кислоты и хлористого бария. По окончании осаждения осадок обрабатывался далее, как описано выше, по методике БАВ.

Результаты лабораторного испытания средней пробы контактной массы, приготовленной для загрузки второй системы, приведены на рис. 15.

Вес одного литра 0,45 кг. Содержание пятиокси ванадия 9%. Механическая прочность и гидравлическое сопротивление те же, что и для массы БОВ. Повышенная активность позволила значительно уменьшить количество загружаемой массы. Всего во вторую систему, согласно приведенному расчету, были загружены следующие количества контактной массы (табл. 14).

Т а б л и ц а 15

Вход в I аппарат	запроекти- ровано	Действи- тельно
	420°C	380°C
После 1 полки	—	460°C
После 2 полки	—	—
После 3 полки	—	530°C
Выход из I аппарата	535°C	500°C
Выход из II аппарата	495°C	480°C
После 1 полки	500°C	480°C
После 2 полки	487°C	—
После 3 полки	476°C	460°C
После 4 полки	463°C	450°C

Т а б л и ц а 16

Месяц	1933 г.	1934 г.
Январь	—	95,3
Февраль	—	94,5
Март	—	94,3
Апрель	—	94,2
Май	—	94,5
Июнь	—	96,3
Июль	—	94,6
Август	—	95,9
Сентябрь	—	95,9
Октябрь	—	95,4
Ноябрь	95,5	95,2
Декабрь	94,6	93,8

Оборудование II системы такое же, как и I. Схема включения контактных аппаратов соответствует рис. 13.

В табл. 15 приведен запроектированный и действительный температурный режим.

Наиболее существенным из этих данных является значительное снижение температуры входа для катализаторов БАВ с 405 (БОВ) до 380°C. Это доказывает, что при применении катализатора БАВ не наступает какого-либо осложнения температурного режима по сравнению с платиновыми контактными массами.

В табл. 16 даны средние месячные данные о превращении на II системе. С конца ноября система работает на шихте, содержащей 30—40% углистого колчедана.

Как видно из этих данных, работа системы отличается большой устойчивостью, несмотря на значительные колебания концентрации SO_2 и кислорода. III система КХЗ была также загружена БАВ. Вследствие недостатка массы пришлось загрузить в аппарат и платиновую массу в количестве около 1/2 всей массы по объему. Система работает с хорошими показателями, однако наличие платины лишает результаты работы этой системы принципиального интереса.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛИСТЫХ КОЛЧЕДАНОВ

Устойчивость ванадиевой контактной массы в отношении CO , CO_2 , углеводородов и других возможных примесей, появляющихся при сжигании углистых колчеданов, позволяет поставить вопрос об использовании этого вида сырья при контактном способе производства на ванадиевых катализаторах. Кроме возможного влияния на активность контактной массы при переходе на сжигание сырья, содержащего углерод, можно опасаться также уменьшения скорости реакции из-за смещения равновесия в сторону диссоциации трехоксида серы вследствие снижения концентрации кислорода в газовой смеси. Влияние этого фактора можно учесть, основываясь на уравнениях кинетики процесса. Расчет [18] показывает, что при содержании в шихте 5% углерода оптимальная концентрация сернистого газа снижается до 6,1%, при 10°C — до 5,1; при 15°C — до 4,4% против 7,4% для безуглеродистой шихты. Соответственно этому общий объем га-

зовой смеси, подлежащий переработке, возрастает в 1,21; 1,45 и 1,65 раза. При сохранении постоянного превращения производительность контактной массы с увеличением содержания углерода в сырье непрерывно снижается: при 5% углерода на 9,2%; при 10% углерода на 16,3%; при 15% углерода на 22,9%.

При сохранении постоянной производительности с увеличением процента углерода в шихте снижается степень превращения. Если при безуглеродистой шихте превращение составляет 96%, то при 5% углерода оно снижается до 95%, при 10% — до 94,9 и при 15% — до 93,9%. Так как при работе на ручных печах концентрация SO_2 составляет около 5%, то представляется возможным без снижения производительности системы перейти на работу с шихтой, содержащей до 10% углерода. Для проверки этого вывода были проведены опыты сжигания углистого колчедана на системах I и II Константиновского химического завода. Эти данные показали, что степень превращения начинает заметно снижаться лишь при содержании углерода в шихте свыше 5%, при одновременном закреплении газа до 6—6,5%. Наблюдавшееся в этих случаях снижение протекает значительно резче, чем предполагаемое на основании кинетического расчета. Это объясняется перегревом системы, особенно значительным при повышении концентрации SO_2 , в результате чего уменьшение концентрации кислорода снижало гораздо больше теоретическую степень превращения, чем это ожидалось при T° расчета (450°C). Соответственно этому предельная безопасная загрузка углистого колчедана оказалась равной 30—40% от веса шихты, что соответствует содержанию в шихте 5—6% углерода.

При работе на такой загрузке системы дают те же показатели, что и при работе на безуглеродистом сырье. В результате проделанных опытов обе системы были переведены на постоянную работу с указанной шихтой. Среднемесячное превращение за этот период приведено выше в табл. 11 и 16.

Таким образом, можно считать доказанным возможность работы на ванадиевой контактной массе в случае ручных печей на шихте, содержащей 5—6% углерода. Устранение перегрева во вторых контактных аппаратах позволит еще несколько повысить этот предел без заметного влияния на степень превращения и производительность системы. В случае механических печей, позволяющих достигать оптимальной концентрации SO_2 при работе на безуглеродистом сырье 7—7,5%, переход на шихту, содержащую углерод, должен сопровождаться снижением концентрации SO_2 , а следовательно, и снижением производительности. Наиболее выгодная добавка углистого колчедана в шихту определится в этом случае сравнительной стоимостью углистого и рядового колчеданов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ДАЛЬНЕЙШИХ РАБОТ

Приведенная сводка лабораторных и заводских работ, посвященных изучению ванадиевых катализаторов, указывает на полную возможность применения ванадиевых контактных масс взамен платиновых в контактном производстве серной кислоты.

Для решения вопроса о рациональности такой замены необходимо сопоставить основные свойства этих катализаторов. Наиболее существенным при этом является общая активность, нижний температурный пре-

Т а б л и ц а 17

Род массы	Константа скорости реакции при 450°C			Исследователь
	на единицу объема	на единицу веса	на единицу веса активного компонента	
Платинированный асбест с 10% Pt	7,5	—	—	Книтч
Платина на сернокислом магнии 0,3% Pt (Константиновский завод)	3,4	6,0	2000	Лаборатория катализа Укрнихима
Платинированный силикагель, изготовленный заводом Семашко (Рубежанский завод)	2,6	—	—	То же
Пятиокись ванадия на пемзе	0,4	1,4	12,0	»
Ванадиевый катализатор Seiden C°	6,2	—	—	А. Егер
Станно-цеолит ванадия	4,5	7,5	98,0	То же
БОВ Укрнихима (Константиновский завод, система I)	6,7	13,4	134,0	Лаборатория катализа Укрнихима
Бариево-ванадиевый катализатор, изготавливаемый заводом Семашко (Рубежанский завод)	6,0	12,0	109,0	То же
БАВ Укрнихима (Константиновский завод)	7,8	17,3	173,0	»

дел, устойчивость в отношении примесей, стоимость и доступность сырья. Сравнительная активность платиновых и ванадиевых масс характеризуется табл. 17.

Наиболее характерна с технологической точки зрения константа, отнесенная к единице объема, так как она определяет размер аппарата и гидравлическое сопротивление. В этом отношении ванадиевые катализаторы БОВ и БАВ значительно превосходят современные платиновые массы (платина, нанесенная на силикагель или сернокислый магний) и не уступают даже платинированному асбесту. Значения константы скорости, отнесенные к единице веса активного компонента, для ванадиевых катализаторов значительно ниже, чем для платины на силикагеле и MgSO_4 , что соответствует расходу на единицу производительности пятиокиси ванадия, примерно в 15 раз большему, чем платины. Это увеличение, однако, теряет значение при сопоставлении стоимости платины и пятиокиси ванадия, 1 кг Pt, по данным Цветметсбыта, стоит 2000 дол., 1 кг V_2O_5 — 0,75 дол.

Расходы на приготовление невелики и примерно одинаковы для ванадиевой массы БАВ и платины на силикагеле.

Менее благоприятны для ванадиевых катализаторов результаты срав-

нения при температурах ниже 450°C. Как указывалось выше, начиная с этой температуры константы скорости реакции на ванадиевых катализаторах начинают резко снижаться соответственно увеличению кажущейся теплоты активации до 50 000 кал. Поэтому уже при 375°C константа скорости на ванадиевых катализаторах становится меньше, чем для платиновых, а при 350°C реакция практически прекращается.

Существование резкого перелома вблизи 450°C является общим для всех ванадиевых контактных масс, так как определяется образованием в этих условиях сульфата ванадила. При нормальном режиме контактных аппаратов это обстоятельство малозначительно, так как рабочие температуры в обоих конверторах лежат выше температурного предела, во всяком случае для активных ванадиевых масс. Более серьезным является затруднение при пуске системы, так как для начала реакции необходимо подогреть газы до более высоких температур, чем в случае платины. Это требует форсировки в этот период огневых подогревателей. Опыт эксплуатации константинских систем показал, что подогреватели с чугунными трубами свободно справляются с этой задачей. Смогут обеспечить необходимую температуру входа и железные трубчатые подогреватели, если они не слишком далеко отстоят от контактного аппарата. Сохранение при загрузке некоторых систем ванадиевой массой, изготавливаемой заводом им. Семашко, на 1-й полке I аппарата Pt контактной массы вряд ли можно признать рациональным, хотя это и вызывается отчасти трудностью зажигания ванадиевой контактной массы, изготавливаемой этим заводом. Первая полка находится в самых неблагоприятных условиях в отношении механических загрязнений и ядовитых примесей и следует ожидать быстрой порчи находящейся на ней платины. Кроме того, сохранение хотя бы части платины закрывает путь к дальнейшему усовершенствованию процесса в отношении упрощения очистки, т. е. не позволяет реализовать основное преимущество ванадиевых катализаторов. Поэтому необходимо форсировать применение ванадиевых катализаторов типа БАВ со сравнительно низкой температурой зажигания, исключающей необходимость загрузки платины. Этот последний образец, конечно, не предел, и необходимо продолжать изыскания ванадиевых катализаторов, активных при еще более низких температурах. Значительных успехов в этом направлении можно будет добиться, вводя в состав катализаторов добавки, понижающие упругость диссоциации серноокислого ванадила. В этом направлении нами ведутся в настоящее время лабораторные изыскания. Ванадиевые катализаторы являются устойчивыми в отношении всех загрязняющих примесей, кроме соединений мышьяка. Но и в отношении последнего яда они приблизительно в 40 000 раз устойчивее платиновых контактных масс. Это позволяет не опасаться случайных расстройств очистительной аппаратуры. При работе I системы КХЗ в газах перед контактным аппаратом систематически обнаруживался мышьяк, и тем не менее за 18 мес работы не произошло снижения активности контактной массы. Повышенная устойчивость позволяет, кроме того, поставить вопрос о значительном упрощении очистительной аппаратуры. Как известно, при охлаждении обжиговых газов содержащаяся в них трехокись мышьяка захватывается главным образом туманом серного ангидрида, для отделения которого приходится прибегать к сложным и дорогим методам охлаждения и фильтрации. Поскольку при применении ванадиевых катализаторов задача ограничивается удалением лишь основных количеств соединений мышьяка, представляется возможным улавливать мышьяк из горячих обжиговых газов путем хемосорбции и непосредственно направлять очищенные таким

способом газы в контактные аппараты. В настоящее время в нашей лаборатории изучается хемосорбция As_4O_6 цеолитами некоторых металлов в условиях контактного производства.

Устойчивость ванадиевых катализаторов в отношении продуктов сгорания углистых колчеданов позволяет применить это дешевое сырье в производстве серной кислоты контактным способом.

Как следует из кривой рис. 15, для максимального использования контактной массы необходимо начинать процесс при высоких температурах (500—600°C) и в дальнейшем снижать температуру по мере увеличения степени превращения согласно оптимальной температурной кривой. В аппаратах полочного типа такое осуществление процесса невозможно, так как во избежание перегрева в конце аппарата температуру входа приходится держать значительно ниже оптимальной. При ванадиевых контактных массах дело ухудшается еще вследствие высокой нижней границы допустимых температур входа. В результате этого неизбежен некоторый перегрев в конце II аппарата.

Поэтому для ванадиевых контактных масс особенно целесообразным является применение контактных аппаратов типа Егера — Бертча или более простых трубчатых. В последнем случае во избежание перегревов рационально располагать контактную массу в трубках отдельными слоями, оставляя промежуточные охлаждающие пояса. В аппаратах этого типа при невысокой температуре входа газа в аппарат (220—250°C) температура поступления газа в контактную массу составляет 450—470°C, чем сильно сокращается зона разогрева.

Контактная масса является ведущим фактором в развитии серноокислотного производства. Свойства катализаторов (устойчивость к отравлению, оптимальный температурный режим и др.) определяют оформление большинства стадий производства (охлаждение газов, очистка, контактный узел). Замена платиновых катализаторов ванадиевыми, благодаря их высокой активности, а главное устойчивости, открывает здесь новые широкие возможности.

Ближайшей задачей является использование этих преимуществ ванадиевых контактных масс, подъем всего контактного производства на новый технический уровень.

Возможные при этом упрощение и удешевление контактного производства настолько значительны, что, несомненно, обеспечат ему монопольное положение в серноокислотной промышленности.

В проведении работ, описанных в данной статье, принимали участие следующие сотрудники лаборатории катализа: Гуминская, Плигунов, Соколова, Прокупец, Варламов, Ландау, Зильберман и Серпер.

В проведении заводских работ принимали участие работники Константиновского химического завода. Особенно большую помощь оказали нам технический директор завода Л. В. Сангурский и начальник контактного цеха А. Е. Гринев.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и изучены активные ванадиевые катализаторы на основе алюмо-станно-хромо-цеолитов ванадия, не уступающие по своей активности лучшим платиновым контактным массам при температурах 450°C.
2. При работе в аппаратах полочного типа без промежуточного теплообмена эти катализаторы позволяют достигать среднемесячных выходов порядка 94—95% при небольшой форсировке подогревателя.

3. Описанные контактные массы не меняют своей активности со временем. После работы в течение 27 мес контактная масса БОВ полностью сохранила свою активность.

4. Эти катализаторы оказываются нечувствительными к таким загрязнениям обжиговых газов, как пары воды, окись и двуокись углерода, сероуглерод, тяжелые и легкие углеводороды, HCl и селен.

Соединениями мышьяка эти катализаторы отравляются, однако устойчивость их в отношении этого яда в несколько тысяч раз превосходит устойчивость платиновых контактных масс. Временные расстройства работы очистительной аппаратуры не отражаются поэтому на их работе.

5. Описанные ванадиевые катализаторы устойчивы в отношении всех примесей, появляющихся при сжигании углистых колчеданов. Система I КХЗ работала в течение 8 мес на шихте, содержащей 30—40% углистых колчеданов, без снижения активности.

6. Кажущаяся теплота активации составляет для описанных катализаторов при температуре выше 440°C 20 000 кал и ниже — 50 000 кал. Соответственно этому при понижении температуры за этот предел скорость реакции начинает быстро падать. В условиях полочного аппарата минимальная температура входа в контактную массу составляет для катализатора БОВ 405°C и БАВ — 380°C.

7. Разработаны способы приготовления активных катализаторов описанной структуры, исходя из ванадата кальция и щелоков, получаемых из шлаков металлургической переработки титаномagnetитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Prakt. Chem.— V. 51.— S. 108.
2. D. R. P. 128616; B. R. 8545; J. S. P. 687734.
3. Z. anorg. Chem.— 1904.— V. 42.— P. 453.
4. D. R. P. 266190, 1912; Z. angew. Chem.— 1913.— V. 26.
5. Chemik. Zeit.— 1919.— V. 43.— P. 377.
6. Z. Elektrochem.— 1928.— Bd 34.— S. 696—734; 1929.— Bd 35.— S. 423—426; 1930.— Bd 36.— S. 873—878; 1932.— Bd 38.— S. 304.
7. Ададуров И. Е., Боресков Г. К.//Журн. хим. пром-сти.— 1929.— Т. 6.— С. 1525—1527.
8. Berichte.— 1907.— Bd 11.— S. 2121.
9. Ададуров И. Е., Боресков Г. К., Лисянская З. Я.//Журн. хим. пром-сти.— 1931.— Т. 8.— С. 606—612.
10. Ададуров И. Е., Боресков Г. К., Соколова Т. И.//Журн. хим. пром-сти.— 1930.— Т. 7.— С. 128—1630.
11. Ададуров И. Е., Боресков Г. К., Гуминская М. А.//Журн. прикл. химии.— 1931.— Т. 4.— С. 611—620.
12. Быховский//Журн. хим. пром-сти.— 1933.
13. Berichte.— V. 34.— P. 4069.
14. Боресков Г. К., Плигунов В. П.//Журн. прикл. химии.— 1933.— Т. 6.— С. 785—796.
15. Zeitschr. prakt. Chem.— 1907.— V. 1.
16. Zeitschr. physik. Chem. Bodenstein Fest.— 1931.— P. 309.
17. Рамзин Л. К.//Изв. Теплотехнического ин-та.— 1928.
18. Боресков Г. К., Соколова Т. И.//Журн. хим. пром-сти.— 1934.— Т. 11.— С. 18—22.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДБОРА, ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

[3rd International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964.
Proceedings. — Amsterdam, 1965. — V. 1. — P. 163—183]

ВВЕДЕНИЕ

Мы являемся свидетелями огромных успехов, достигнутых в химической промышленности и других областях, благодаря широкому использованию каталитических методов. Широкое развитие получили исследования в области теории катализа. Подтверждением вышесказанного может быть рекордное число докладов, представленных на этот конгресс, а также организация специализированных исследовательских институтов катализа в Японии, ГДР, Франции, СССР и издание новых журналов, таких как «Кинетика и катализ» в СССР, «Journal of Catalysis» в США, «Shokubai» в Японии.

Организационный комитет этого конгресса проявил интерес к той роли, которую сыграли теоретические исследования в решении проблем промышленного катализа.

Этот вопрос был детально рассмотрен в блестящей лекции проф. Хайнемана [1] на втором Международном конгрессе по катализу, состоявшемся в Париже в 1960 г. Проф. Хайнеман делает довольно-таки пессимистический вывод, отмечая, что все наиболее значительные открытия в области промышленного катализа за последние 70 лет основывались на эмпирических работах, а не следовали из теоретических представлений.

Я полагаю, что роль теории в области катализа мало чем отличается от роли теории в других областях химии. В связи с последним заявлением я бы хотел вспомнить высказывание Д. И. Менделеева относительно роли теории в химии [2]. Менделеев предостерегал от «трех одинаково губительных крайностей: утопии мечтательности, желающей постичь все одним порывом мысли, ревнивой косности, самодовольствующейся достигнутым, и кичливого скептицизма, ни на чем не решающегося остановиться».

Я думаю, что, не впадая ни в одну из этих трех крайностей, можно утверждать, что теория катализа была в последние годы обогащена целым рядом теоретических обобщений, которые оказались полезны для решения проблем практического значения.

Я не имею возможности назвать здесь всех выдающихся ученых, работы которых стимулировали этот прогресс, но мне бы хотелось отметить блестящие работы голландской школы катализа во главе с проф. Де Буром, Схейтом, Цвитерингом, Захтлером и другими известными учеными.

Сам факт того, что этот конгресс проводится в Голландии, можно считать прямым подтверждением большой роли этой школы.

Говоря о прогрессе в теории катализа, я ни в коей мере не утверждаю, что специалисты в области теории катализа всегда способны быстрее найти желаемый катализатор, чем ученые, работающие на чисто экспериментальном уровне. Я совсем в этом не уверен. И все же я не сомневаюсь в том, что экспериментаторы, даже те, которые далеки от теории катализа, осознанно или неосознанно, активно пользуются теорией в своих работах.

Я попытаюсь доказать справедливость этой точки зрения на примере рассмотрения следующих трех проблем: 1) предвидения каталитического действия; 2) научных основ приготовления катализаторов; 3) масштабного перехода для каталитических процессов и их оптимизации.

ПРЕДВИДЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Предвидение каталитического действия, необходимое для подбора катализатора для данной реакции, является одной из наиболее сложных и важных проблем теории катализа. Трудности, связанные с решением этой проблемы, были охарактеризованы профессором Вайсом в его ввводной статье к 13-му тому «*Advances in Catalysis*» [3]: «Можно сделать вывод о том, что нет принципиального различия между проблемами каталитической реакционной способности и вообще химической реакционной способности, но первая проблема является более сложной...»

Однако скорость простого некаталитического взаимодействия даже простых молекул не может быть теоретически предсказана. Отсюда следует, что общее решение проблемы теоретического исследования состава катализатора на основе электронной структуры реагентов связано с непреодолимыми трудностями. Тем не менее теоретические выводы могут значительно помочь в выборе направлений эмпирического поиска катализаторов.

В чем это заключается? Во-первых, в выяснении природы каталитического действия и его химического характера. Сейчас общепринятым фактом является то, что ускорение химических реакций в присутствии катализатора возможно благодаря появлению нового, более простого реакционного пути в результате промежуточного химического взаимодействия реагентов с катализатором. Образование промежуточных соединений не обязательно, и катализатор может быть определен как вещество, изменяющее скорость реакции благодаря участию в образовании активного комплекса хотя бы в одной стадии реакции. Это означает, что корреляция между химическими свойствами реагентов и катализатора играет определенную роль в решении проблемы подбора катализатора.

Вторым важным вопросом является классификация каталитических реакций. Важные рекомендации в этом направлении были даны Рогинским [4], Ройтером [5] и другими учеными. Я остановлюсь лишь на одном подходе к классификации реакций, основанном на природе промежуточного химического взаимодействия реагентов с катализаторами. Следует выделить два основных класса каталитических реакций.

а. **Гомолитические каталитические реакции**, такие как окисление, гидрирование, дегидрирование, гидрообессеривание, синтез из СО и водорода и т. д. В этом случае промежуточное взаимодействие с катализатором включает в себя как гомолитический разрыв химических связей в реагентах с образованием неспаренных электронов, так и гомолитическое связывание с участием электронов катализатора. Как показано на рис. 1, все элементы, соединения которых являются активными компонентами промышленных катализаторов этого класса реакций, представляют собой переходные элементы с незаполненными *d*-оболочками. Однако элементы с незаполненными *f*-оболочками и их соединения также могут быть активными в отношении этих реакций.

Правило о специфической роли переходных элементов не является абсолютным, соединения, не содержащие этих элементов, также могут

Рис. 1. Элементы, образующие каталитически активные соединения промышленных катализаторов.

H										He
Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac								

быть каталитически активными в отношении гомолитических реакций, но их активность, видимо, намного ниже, так как ни один катализатор, не содержащий переходного элемента, не получил практического применения.

б. Гетеролитические каталитические реакции. К этому классу относятся реакции каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования, циклизации и ароматизации углеводородов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов, этерификации и др. Промежуточное взаимодействие в этом случае включает в себя гетеролитическое связывание либо посредством неспаренной электронной пары катализатора или реагента, либо посредством электронной пары, образованной в результате гетеролитического разрыва связей в реагенте. Большинство промышленных катализаторов, применяемых для осуществления этих реакций, имеют кислотные свойства; наличие в их составе переходных элементов не обязательно.

Разделение каталитических реакций на указанные классы не является однозначным, тем не менее такая классификация оказывает существенную помощь в подборе катализаторов.

Третьим источником помощи, предоставляемой теорией, в подборе катализаторов являются некоторые закономерности, которые связывают состав и структуру определенных групп катализаторов с их каталитическими свойствами в отношении конкретных классов реакций.

Поиск таких частных закономерностей в области каталитической активности ведется давно. В этой связи я упомяну Оствальда [6], который 80 лет назад установил, что каталитическое действие разбавленных кислот пропорционально их электропроводности. Эта зависимость, сыгравшая важную роль в развитии физической химии растворов, была первой закономерностью, на основе которой можно было предсказывать каталитическую активность кислот. Много позже она привела к более общей закономерности в теории гетеролитического катализа.

Существует много разнообразных подходов к поиску частных закономерностей каталитического действия. Общим моментом для всех подходов является концепция оптимального значения энергии промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором. Невыгодность слишком высокой или слишком низкой энергии промежуточного взаимодействия достаточно очевидна. Оптимальное значение энергии может быть оценено по уравнению Бренстеда — Поляни [7, 8], связывающему изменение энергии активации (ΔE), теплоты (Δg) и свободной энергии химической реакции: $\Delta E = -\alpha \Delta g$ ($0 < \alpha < 1$).

Темкин [9] успешно использовал это уравнение для описания хемосорбции и катализа на неоднородных поверхностях. Семенов [10] доказал справедливость этого выражения для большого числа гомогенных реакций, включающих свободные радикалы, и рассматривал его как одну из наиболее общих закономерностей в химической кинетике.

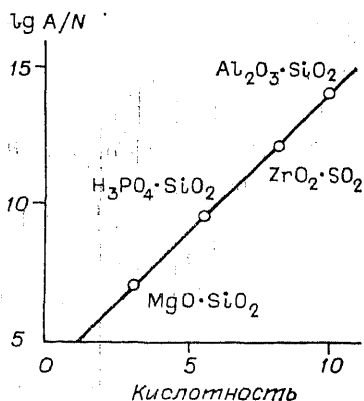


Рис. 2. Зависимость каталитической активности твердых катализаторов от кислотности.

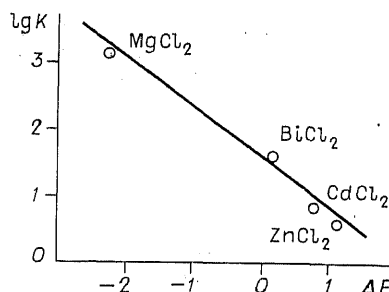


Рис. 3. Каталитическая активность и энергия образования промежуточных соединений для некоторых катализаторов гидрохлорирования ацетилена.

Следует отметить, однако, что это соотношение не является строгим и, очевидно, лишь приблизительно отражает более общую зависимость. Оно будет тем точнее, чем уже область объектов, к которым оно применяется.

Большой заслугой Баландина [41] является применение оптимальной энергии промежуточного взаимодействия для решения проблемы подбора катализаторов в виде принципа энергетического соответствия мультиплетной теории. Этот принцип не ограничен, однако, представлениями мультиплетной теории и может быть использован для любой схемы каталитической реакции.

Практически важные закономерности были определены для многочисленной группы гетеролитических каталитических реакций, в которых промежуточное взаимодействие реагентов с катализатором имеет протолитическую природу. Сюда можно отнести хорошо известные правила Бренстеда и Гаммета для гомогенного кислотно-основного катализа, связывающие каталитическую активность и изменение свободной энергии протонирования катализатора.

Эта закономерность справедлива также для твердых катализаторов протолитического действия.

Как показали исследования Дзисько с сотрудниками [12] твердых катализаторов различной кислотности, каталитическая активность изменяется с кислотностью катализатора в соответствии с правилом Гаммета. На рис. 2 показана логарифмическая зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости реакции для одного кислотного центра от кислотности, характеризующейся значениями функции Гаммета.

Для некоторых других гетеролитических реакций также была найдена взаимосвязь между изменением свободной энергии промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором и его каталитической активностью. Как следует из данных, полученных Гельбштейном с соавторами [43] (рис. 3), логарифм константы скорости гидрохлорирования ацетилена на некоторых хлоридах меняется линейно с изменением свободной энергии образования комплексов этих хлоридов с ацетиленом.

Следует отметить, что все эти закономерности справедливы лишь для узкого круга катализаторов, имеющих близкую химическую природу.

В последние несколько лет предпринимались попытки найти частные

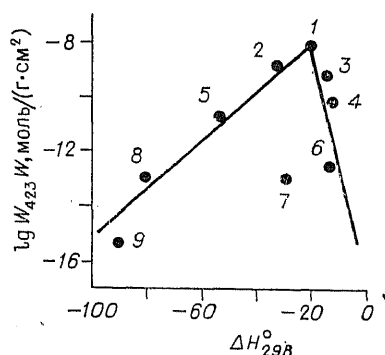


Рис. 4. Каталитическая активность окислов в окислении водорода и энергия образования промежуточных соединений.

1 — Co_2O_3 ; 2 — CuO ; 3 — MnO_2 ; 4 — NiO ;
5 — Fe_2O_3 ; 6 — Cr_2O_3 ; 7 — V_2O_5 ; 8 — ZnO ;
9 — TiO_2 .

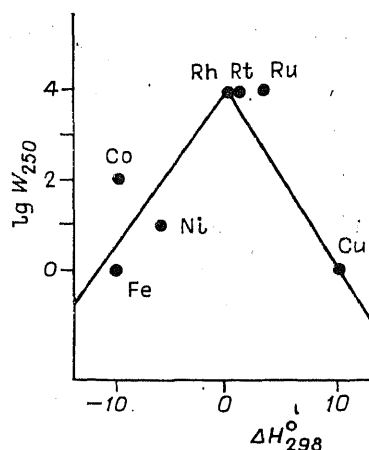


Рис. 5. Каталитическая активность металлов в реакции изотопного обмена молекулярного водорода и энергия образования промежуточных соединений.

закономерности для гомолитических каталитических реакций. Основная трудность при этом заключается в оценке энергии промежуточного взаимодействия между реагентами и катализатором, особенно в случае гетерогенного катализа. Как очень грубую оценку энергии взаимодействия реагента с катализатором можно принять энергию образования соответствующего кристаллического соединения, например энергию превращения металла в окисел или высшего окисла в низший и т. д. Интересно, что этот метод очень приблизительной оценки был использован рядом ученых для нахождения закономерностей изменения каталитической активности некоторых групп окисных или металлических катализаторов. Я бы хотел отметить в этой связи доклады Макишимы и др. [14], Захтлера и Фаренфорта [15] на втором Конгрессе по катализу в Париже, а также недавно опубликованные статьи Ройтера и Голодца [16], Тамару и Танаки [17].

На рис. 4 показана зависимость между каталитической активностью окислов и изменением энергии промежуточного взаимодействия с катализатором в реакции окисления водорода на окислах, полученная Ройтером и Голодцом. Авторы, исходя из наших данных о специфической каталитической активности [18], рассчитали энергию промежуточного взаимодействия в предположении образования низших окислов. Максимум активности соответствует энергии взаимодействия с катализатором, близкой к половине теплового эффекта реакции. Такой же результат был получен для реакций изотопного обмена водорода на металлах [19] (рис. 5).

Несмотря на то что гетерогенные каталитические реакции не протекают через стадию промежуточного фазового превращения, некоторая корреляция между каталитической активностью и рассчитанной таким образом энергией взаимодействия наблюдается во многих случаях.

Вероятно, как энергия образования промежуточных соединений, через которые протекают фазовые превращения катализаторов, так и энергия активированного комплекса каталитической реакции изменяются в основном из-за изменения энергии разрыва некоторых общих связей в процессе превращения. Зависимость каталитической активности от энергии этих связей, вероятно, должна иметь более общий характер.

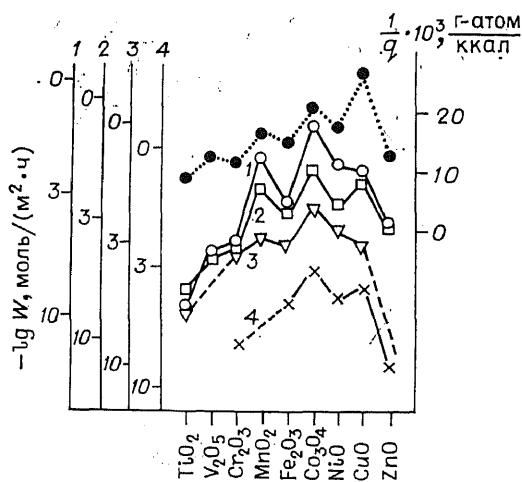


Рис. 6. Каталитическая активность первого длинного периода для различных реакций, протекающих с участием кислорода

1 — $\text{O}_2^{16} + \text{O}_2^{18} = 2\text{O}_2^{16}\text{O}_2^{18}$; 2 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 4 — $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$.

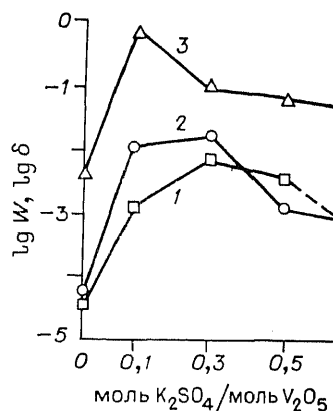


Рис. 7. Влияние добавок сульфата калия на каталитические и полупроводниковые характеристики пятиоксида ванадия.

1 — изотопный обмен O_2 ; 2 — окисление H_2 ; 3 — электропроводность.

В качестве примера рассмотрим реакции окисления. В этом случае энергия связи между кислородом и катализатором может служить важной характеристикой. В результате исследований, проведенных в Институте катализа, получены данные о том, что удобной оценкой энергии таких связей может быть скорость реакции гомомолекулярного изотопного обмена кислорода [20]. Этот метод применим к адсорбированному кислороду как на оксидах, так и на металлах.

В том случае, если образование активного комплекса на лимитирующей стадии окисления включает в себя образование или разрыв связи между кислородом и катализатором, можно ожидать, что энергия активации окислительных реакций будет линейно зависеть от изменения энергии связи. Отсюда следует сходство в поведении каталитической активности в отношении окислительных реакций и гомомолекулярного изотопного обмена [21]. Такая зависимость была обнаружена для реакций окисления водорода и метана, а также для реакции разложения окиси азота (рис. 6). Верхняя кривая соответствует обратной величине энергии связи кислород — катализатор, оцененной по калориметрическим данным. Аналогичные зависимости были получены для некоторых других реакций.

Энергия связи кислорода является, таким образом, одним из важных факторов, определяющих активность катализаторов в отношении окислительных реакций. Выявленные закономерности пока распространяются на сравнительно небольшое число катализаторов и реакций, но я полагаю, что в скором времени их число значительно возрастет. Следует принять во внимание, что возможности для оценки энергии промежуточного взаимодействия быстро возрастают. С этой целью можно использовать методы изотопного обмена с участием молекул, содержащих два меченых атома, например $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$, $\text{N}^{15}\text{O}^{18}$. Наряду с изотопными методами можно также использовать методы ИК-спектроскопии, адсорбционной калориметрии, а также фотоэффект и вторичную ионную эмиссию и т. д.

Я бы хотел обратить внимание на один метод оценки энергии промежуточного взаимодействия с катализатором. В последнее десятилетие представления, основанные на исследовании зонной структуры твердых катализаторов, и особенно полупроводниковых катализаторов, получили широкое развитие в работах Волькенштейна [22], Жермена [23], Хауффе [24], Гарнера [25], Стоуна [26] и других авторов. Я остановлюсь на этих представлениях в связи с предсказанием каталитической активности.

Сделав предположение о том, что в результате взаимодействия реагентов с электронами или дырками твердого катализатора поверхность заряжается, легко заключить, что теплота адсорбции должна зависеть от электронной структуры катализатора, т. е. от положения уровня Ферми, определяющего энергию электронов катализатора. Отсюда следует, что для окислов и других полупроводников можно ожидать наличия взаимосвязи между каталитической активностью и характеристиками полупроводниковых свойств. В частности, возникает заманчивая возможность регулировать свойства катализаторов путем изменения положения уровней Ферми введением небольших количеств ионов другой валентности.

Факт, что добавки, содержащие одно- и трехвалентные металлы, сильно влияют на адсорбционные и каталитические свойства NiO и ZnO , хорошо известен и не подвергается сомнению, несмотря на существующие значительные расхождения в результатах многочисленных исследований. На рис. 7 показано влияние добавок сульфата калия на электропроводность и каталитическую активность пятиоксида ванадия в отношении изотопного обмена кислорода и окисления водорода [27]. Двуокись титана, промотированная 6- и 3-валентными металлами, исследованная в Институте катализа, может также служить интересным примером [28] (рис. 8).

Известны и многие другие примеры сильного влияния добавок на полупроводниковые и каталитические свойства твердых катализаторов. Это вызвало большие надежды на успешное развитие теории, особенно в период между первым и вторым конгрессами по катализу. Представления физики твердых тел быстро внедрялись в теорию катализа вместе с соответствующей терминологией. Первое оказалось очень полезным, в то время как второе не всегда является оправданным, так как часто скрывает простой химический смысл явлений.

Последующие исследования не оправдали надежд на возможность предсказания каталитических свойств таким путем. Первую атаку на зонную теорию сделали ученые, работающие в области физики твердого тела.

Для многих окислов переходных металлов, каталитические свойства которых представляют большой интерес, зонная теория оказалась неприемлемой для трактовки явлений электропроводности. Так, магнитные и оптические исследования NiO показали, что d -электроны не образуют зон, а локализованы на индивидуальных ионах.

В большинстве случаев добавки изменяют каталитические свойства катализаторов — полупроводников, но направление этих изменений часто находится в разногласии с теоретическими предсказаниями, основанными на оценке изменений работы выхода. Сравнение активности катализаторов различного химического состава указывает на отсутствие корреляции между их полупроводниковыми и каталитическими свойствами. Это, скорее всего, связано с тем, что при изменении состава катализатора энергия промежуточного взаимодействия меняется не только под действием работы выхода.

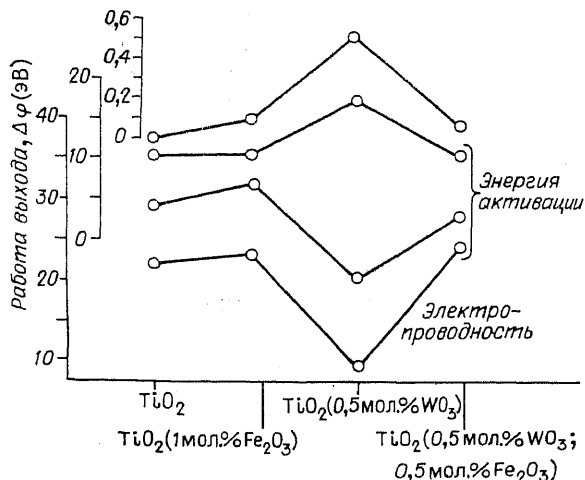


Рис. 8. Влияние добавок на каталитические и полупроводниковые свойства двуокиси титана.

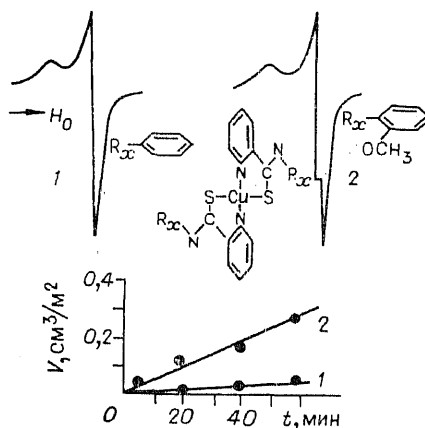


Рис. 9. Влияние состава радикалов на электронные и каталитические характеристики хелатов меди.

Отсюда следует, что подход, основанный только на рассмотрении полупроводниковых свойств твердых катализаторов, является недостаточным и в большинстве случаев должен быть дополнен или заменен рассмотрением локальных взаимодействий реагентов с катализатором.

На втором конгрессе по катализу Дауден [29] указал на полезность использования теории кристаллического поля, учитывающую изменение энергии стабилизации в результате изменения координации катионов катализатора с различным числом *d*-электронов в процессе промежуточного взаимодействия с реагентами. В качестве примера влияния лигандов на рис. 9 показаны результаты исследования хелатных катализаторов, проведенных проф. Кейер с сотрудниками [30] в Институте катализа. ЭПР и рентгеноструктурный методы позволили нам установить, что на электронное состояние металла влияет изменение лигандной структуры. Даже небольшое изменение в структуре радикалов, расположенных достаточно далеко от атома металла, приводит к изменению ЭПР спектров.

Теория кристаллического поля, как и более общая теория поля лигандов, а также другой подход, разработанный проф. Коутецким [31] на основе расчетов электронных уровней поверхности, несомненно, явятся в ближайшем будущем полезными методами для определения новой, более общей взаимосвязи между химическим составом и структурой катализаторов и их каталитическими свойствами.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Активность промышленных катализаторов, отнесенная к единице объема, пропорциональна удельной каталитической активности (W_s) (отнесенной к единице поверхности), размеру внутренней поверхности (S) и степени ее использования (Z):

$$W = W_s SZ.$$

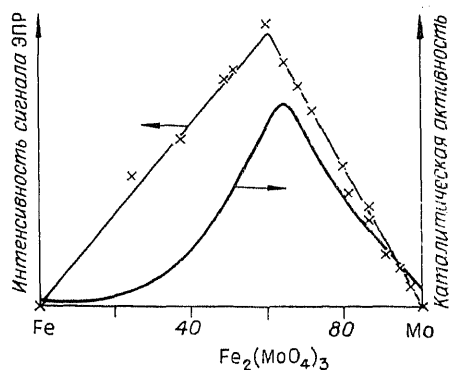


Рис. 10. Каталитическая активность и спектры ЭПР железомолибденового окисного катализатора.

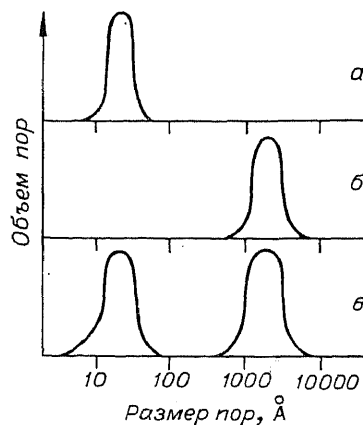


Рис. 11. Оптимальная пористость катализатора.

В случае однокомпонентных катализаторов удельная каталитическая активность определяется только химическим составом и остается практически постоянной независимо от методов приготовления. Отклонения от этого правила, обнаруженные некоторыми исследователями, были предположительно связаны с тем фактом, что катализатор не достиг стационарного состояния в процессе испытания.

Причиной незначительного влияния структурных дефектов твердых катализаторов на удельную каталитическую активность является, вероятно, сильное влияние реакционной среды на катализатор. Начальные различия в активности катализаторов, связанные с методикой приготовления, сглаживаются и становятся незначительными в сравнении с изменениями, вызванными влиянием реакционной среды на катализатор.

Для многокомпонентного катализатора, активность которого часто связывается с образованием определенного химического соединения, дело обстоит гораздо сложнее.

Так, например, каталитическая активность железомолибденовых окисных катализаторов окисления метанола связывается с образованием молибдата железа. Это подтверждается рентгенофазным анализом и исследованием спектров ЭПР. Спектры ЭПР иона железа обнаруживаются только в молибдате и не наблюдаются для окиси железа. Следовательно, увеличение интенсивности ЭПР спектров указывает на возрастание содержания молибдата железа. Как видно из рис. 10, максимумы каталитической активности и образования молибдата близки.

Оптимальный химический состав и образование каталитически активных соединений являются необходимыми, но все же недостаточными условиями для реализации высокой каталитической активности. Кроме того, необходимо создание довольно развитой внутренней поверхности в твердом катализаторе, а также определенной пористой структуры, которая делает поверхность более доступной для реагентов. Такая структура должна обладать достаточной механической прочностью и стабильностью в условиях проведения каталитических процессов в реакторе.

Помощь теории в решении проблемы приготовления катализаторов заключается прежде всего в определении оптимальной пористой структу-

ры. Кинетическая теория для процессов, протекающих в пористом зерне катализатора, позволяет установить оптимальную пористую структуру в зависимости от удельной каталитической активности, кинетики реакции, давления и других условий реакции [32]. Для медленно протекающих реакций мелкопористая структура является предпочтительной.

Минимальный размер пор определяется возможностью диффузии реагентов и продуктов реакции и, в зависимости от их размеров, лежит в области 10^{-6} — 10^{-7} см (рис. 11, а). Для быстро протекающих реакций, скорость которых зависит от диффузии, оптимальная структура соответствует размеру пор, близкому к средней длине свободного пробега молекул реагентов, т. е. порядка 10^{-5} см при атмосферном давлении и порядка 10^{-7} см при 300 атм (рис. 11, б).

Особенно предпочтительной является неоднородная пористая структура, в которой крупные поры размером, превосходящим длину свободного пробега, находятся в непосредственной близости с мелкими порами (рис. 11, в). Доступность крупных пор, в которых перенос вещества осуществляется за счет молекулярной диффузии, облегчает доступ реагентов в зерна катализатора и в 10—100 раз увеличивает скорость реакции по сравнению с лучшими однородно пористыми структурами. По мере возрастания давления оптимальный размер крупных пор уменьшается с уменьшением свободного пробега и при давлении порядка сотен атмосфер однородная структура с тонкими порами становится наиболее выгодной.

Теоретически можно предсказать также влияние пористой структуры катализатора на его селективность [33].

В случае последовательных реакций диффузионное торможение приводит к уменьшению выхода промежуточного продукта, в то время как в случае параллельных реакций наблюдается рост выхода продукта той реакции, скорость которой уменьшается медленнее с ростом степени превращения.

Некоторые новые интересные возможности регулирования селективности появились благодаря применению кристаллических катализаторов и носителей типа «молекулярных сит». Соотношение между скоростями превращения малых и больших молекул может в этом случае приближаться к соотношению между величинами внутренней и внешней поверхностей, другими словами, может достигать 2—3 порядков.

Таким образом, варьируя только пористую структуру без качественного изменения поверхности катализатора, можно существенно изменять как общую каталитическую активность, отнесенную к единице объема, так и селективность каталитического действия. Такой подход на основе представлений об оптимальной пористой структуре позволил значительно улучшить качество различных промышленных катализаторов.

Менее общими являются рекомендации теории относительно методов получения желаемой пористой структуры. Наиболее удобно регулировать тонкопористую структуру на тех стадиях приготовления катализатора, когда его основные компоненты находятся в коллоидном состоянии. В процессе дегидратации гелей сжатие структуры, которое определяет размер пор, зависит от величины капиллярных сил, действующих на структуру, а также от прочности каркаса геля, противодействующего этим силам. Путем воздействия на оба эти фактора можно в широком диапазоне варьировать размер мелких пор и внутреннюю поверхность катализатора. Если каталитически активный компонент образуется в результате химического превращения исходного вещества, то после его кристаллизации структура тонких пор определяется условиями этого превращения, в то

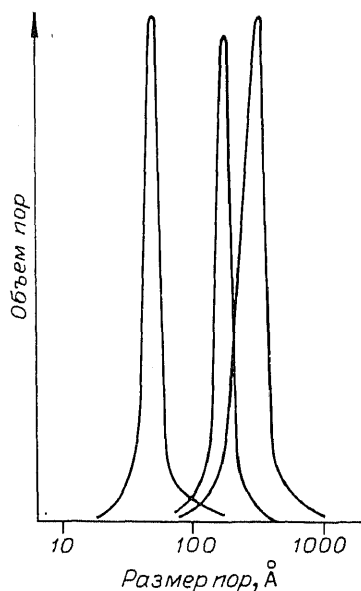


Рис. 13. Зависимость пористости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от кристаллической структуры гидроксида. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 — из байерита; 2 — из билита.

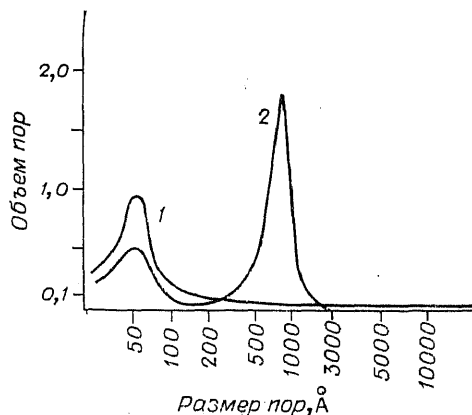


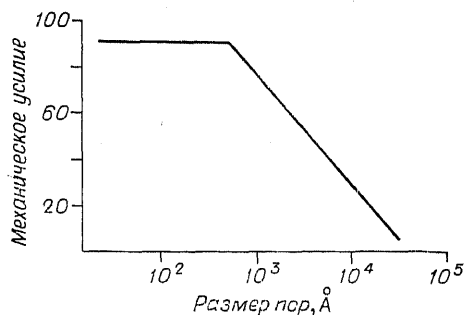
Рис. 12. Влияние условий приготовления на пористость силикагеля.

время как объем крупных пор зависит от пористой структуры и размера кристаллитов исходного вещества. Ниже даны рисунки, иллюстрирующие степень возможного изменения размера пор таким способом для силикагеля (рис. 12) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 13).

При регулировании пористой структуры катализатора необходимо учитывать ее влияние на такую в практическом отношении важную характеристику, как механическая прочность. Требования к механической прочности катализаторов очень быстро растут в связи с увеличением интенсивности промышленных каталитических процессов, а также в связи с применением реакторов с псевдоожиженными и движущимися слоями катализатора.

Ребиндером с сотрудниками [34] разработан теоретический подход к проблеме прочности пористых материалов. В первом приближении можно сделать вывод о том, что механическая прочность пористых катализаторов определяется числом контактов между массивными частицами, образующими катализатор, и прочностью этих контактов. С ростом пористости и размеров число контактов на единицу объема уменьшается, что должно приводить к резкому уменьшению механической прочности. Крупные поры могут также способствовать образованию трещин. На рис. 14 показано уменьшение прочности гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от размера пор. Об-

Рис. 14. Зависимость механической прочности от размера пор гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



разование широких пор приводит к сильному ослаблению прочности зерен. Отсюда следует, что нельзя допускать образования пор, размер которых превышает размер, необходимый для реализации молекулярной диффузии внутри гранул, т. е. который сильно превышал бы длину свободного пробега молекул реагентов.

Другой путь упрочнения гранул катализатора состоит в увеличении прочности индивидуальных контактов в пористой структуре. Ребиндер предполагает, что этот путь возможен через кристаллизацию пересыщенных растворов, как в случае затвердения цемента. При этом очень важно исключить возможность внутренних напряжений, вызываемых сжатием в процессе грануляции.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРАХ

Промышленная реализация каталитических процессов требует решения проблемы перехода от лабораторных установок к промышленным реакторам. Скорость собственно химического превращения не зависит от размера реакционной системы. Но протекание химической реакции приводит к изменению состава и температуры реакционной смеси, в результате чего возникают процессы тепло- и массопереноса, интенсивность которых сильно зависит от размера реактора. В результате этого имеет место сложная зависимость химических процессов от размера реактора. Изменение размера реактора может существенным образом влиять одновременно на интенсивность и селективность процесса.

Теория подобия не может быть применена к решению проблемы масштабного перехода для химических процессов из-за несоответствия условий химических и физических составляющих процесса [35].

В настоящее время для перехода от лабораторных данных к созданию промышленных реакторов для каталитических процессов используется эмпирический метод изучения работы реакторов с постепенным переходом к реакторам все большего размера. Это требует больших затрат денег и времени и, кроме того, не всегда гарантирует оптимальное решение.

Прогресс в вычислительной технике и появление числовых и аналоговых электронных компьютеров открыли новый путь для решения проблемы масштабного перехода для химических процессов, который можно называть методом математического моделирования [36].

При использовании метода математического моделирования необходимо знать кинетические уравнения, описывающие собственно химические превращения без влияния процессов тепло- и массопереноса. Такие уравнения, даже в случае сложных каталитических процессов, могут быть достаточно надежно определены с помощью циркуляционно-дифференциальных методов измерения скоростей реакции [37] (рис. 15). Эти методы позволяют проводить реакцию при практически постоянном составе реакционной смеси и температуры в слое катализатора и определять значения скоростей реакций путем прямого измерения концентрации продуктов (C_p) на выходе из реактора.

Прогресс в теории кинетики сложных обратимых и необратимых каталитических реакций на однородных и неоднородных поверхностях, учитывающей также влияние реагентов на катализатор, позволил нам обобщить экспериментальные данные в форме кинетических уравнений для широкого интервала условий. Объединение этих кинетических урав-

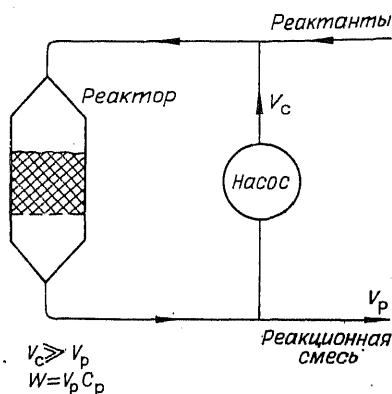


Рис. 15. Схема проточно-циркуляционной установки для исследования кинетики каталитических реакций.

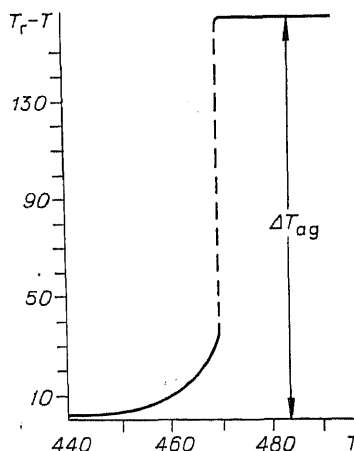


Рис. 16. Область устойчивого протекания гетерогенной экзотермической реакции.

нений с известными зависимостями для процессов массо- и теплопереноса, а также с граничными и начальными условиями позволяет получить математическое описание процесса.

В зависимости от заданных условий математическое описание может включать простые алгебраические уравнения, а также нелинейные дифференциальные уравнения или дифференциальные уравнения в частных производных. Для сложных реакций математическое описание должно включать в себя уравнения баланса для всех независимо образующихся продуктов и может быть представлено в матричной форме. Решение таких математических описаний позволило нам предсказать все основные характеристики каталитического процесса, протекающего в реакторе любого размера.

Полезная информация для выбора типа реактора и условий реализации процесса может быть получена из качественного анализа свойств решений математического описания. Для экзотермических реакций большое значение имеет вопрос об определении условий устойчивости этих решений [38]. Рассмотрим, например, условия устойчивости для экзотермической реакции, протекающей на поверхности твердого катализатора. Разность температур между катализатором (T) и реакционной средой (T_r) определяется неравенством

$$T - T_r < \frac{kT^2}{E} \left\{ 1 + (C_r - C) \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \right\},$$

где C , C_r — концентрации реагентов на поверхности катализатора и в газовом потоке; $f(C)$ — уравнение скорости реакции.

Как видно из рис. 16, устойчивый процесс возможен в области низких температур или в области высоких температур, когда скорость реакции определяется скоростью переноса реагента к поверхности катализатора (режим внешней диффузии).

Устойчивый режим не может быть реализован в области промежуточных температур.

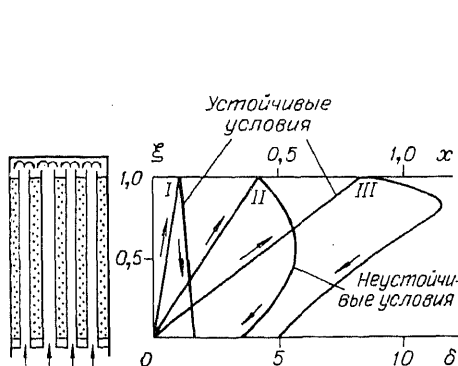


Рис. 17. Стационарные условия в реакторе с внутренним теплопереносом.

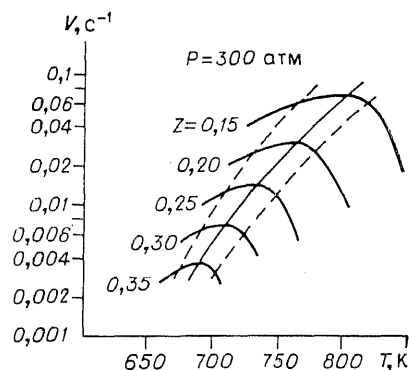


Рис. 18. Оптимальные температуры синтеза аммиака.

Аналогичное ограничение для устойчивости процесса справедливо при наличии разницы между температурой внутри реактора и хладагента, между температурой в центре и на периферии зерна, центральной и периферийной частей трубок, содержащих катализатор и т. д.

Ограничения, связанные с устойчивостью, справедливы для большинства каталитических процессов в реакторах в целом, если они работают в противоточном режиме.

На рис. 17 изображен реактор с внутренним теплопереносом для синтеза высших спиртов. Из трех стационарных режимов только режимы I и III являются устойчивыми. Наиболее благоприятный режим II нестабилен, а поэтому практически не осуществим.

Следующие проблемы математического моделирования связаны с задачами оптимизации [39]. Критерий оптимальности зависит от специфических условий поставленной задачи. Для простых реакций это обычно условие максимальной скорости с заданным конечным превращением, в то время как для сложных реакций это максимальный выход наиболее ценного продукта при данной общей скорости реакции. Для решения проблемы оптимизации используются вариационные методы или метод динамического программирования, а также принцип максимума Понтрягина. Я ограничусь несколькими примерами. На рис. 18 показан оптимальный температурный режим для реакции синтеза аммиака. При заданной сте-

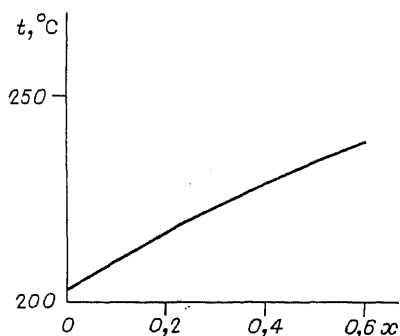


Рис. 19. Оптимальные температуры окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе.

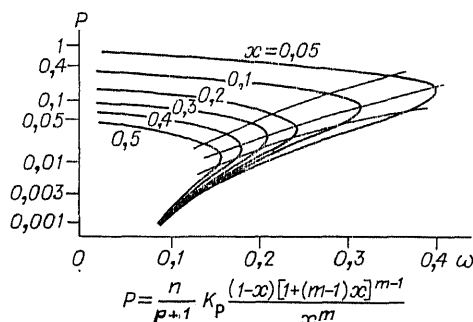
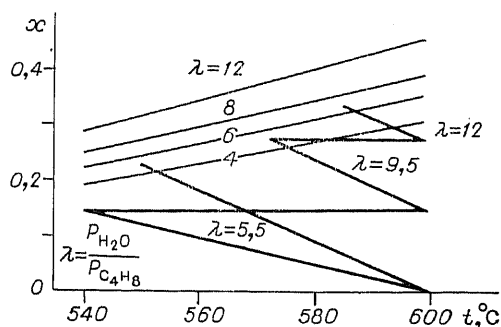


Рис. 20. Оптимальные давления дегидрирования бутилена на окисно-хромовом катализаторе.

Рис. 21. Влияние промежуточного разбавления парами воды на степень превращения бутилена.



лени превращения максимальная скорость реакции наблюдается при различной температуре. Чем выше степень превращения, тем ниже оптимальная температура. Оптимальные температурные условия соответствуют непрерывному уменьшению температуры с ростом степени превращения. Проведение процесса в соответствии с этой оптимальной кривой позволяет заметно увеличить эффективность работы реактора в сравнении с изотермическим режимом. Аналогичные результаты были получены также для других обратимых экзотермических реакций (окисление двуокиси серы, пароводяная конверсия окиси углерода и др.).

Оптимальный температурный режим реализуется также для некоторых необратимых реакций. На рис. 19 дана оптимальная кривая, описывающая температурные изменения со степенью превращения для реакции окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе.

Энергия активации образования окиси этилена ниже, чем энергия активации полного окисления этилена. Оптимальный температурный режим соответствует, таким образом, повышению температуры с увеличением степени превращения. Используя оптимальный режим, можно более чем в два раза увеличить интенсивность процесса по сравнению с изотермическим режимом.

Оптимальные давления реакционной смеси определяются аналогично оптимальным температурам. Пример оптимального давления для реакции дегидрирования бутилена в дивинил при 570°C дан на рис. 20. С ростом степени превращения оптимальное давление уменьшается.

Изменение парциального давления реакционной смеси достигается разбавлением парами воды (рис. 21). В соответствии с найденными оптимальными условиями, такое разбавление должно постепенно возрастать с увеличением степени превращения. Это позволяет существенно увеличить как выход дивинила, так и скорость реакции. Описанные методы могут использоваться для решения более сложных проблем оптимизации каталитических процессов. Здесь я не имею возможности остановиться на этих проблемах более детально.

ВЫВОДЫ

Хотя на данном этапе достижения в катализе, как и в других областях химии, в значительной мере определяются экспериментальными исследованиями, нет сомнения в том, что ведущая роль в постановке этих экспериментов принадлежит теории, важность которой все более возрастает.

Что касается проблемы подбора катализаторов, рекомендации теории здесь пока сводятся к довольно общим указаниям перспективных на-

правлений, однако и в этой области появляются более надежные методы предсказания каталитического действия для определенных групп катализаторов. Я уверен, что в последующие несколько лет число теоретических обобщений будет быстро возрастать, и их роль в поиске новых катализаторов будет становиться все более заметной.

В области приготовления катализаторов теория открывает широкие возможности совершенствования катализаторов данного состава, и, как мне представляется, эти возможности еще полностью не реализованы.

Наконец, глубокие теоретические исследования кинетики каталитических реакций составляют основу математического моделирования каталитических процессов, которое упрощает переход от лабораторных исследований к созданию промышленных реакторов, а также дает возможность выбора оптимальных условий для осуществления процессов.

Я надеюсь, что этот конгресс будет способствовать быстрому развитию теории катализа во всех указанных направлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heinemann H.//Actes II congress Internationale de catalyse, Paris, 1960.— P.— 1961.— V. 1.— P. 129.
2. Менделеев Д. И. Основы химии. 13-е изд.— М.— Л., 1947.— Т. 1.— С. 8.
3. Weisz P. B.//Adv. Catal.— 1962.— V. 13.— P. 7.
4. Рогинский С. З.//Проблемы кинетики и катализа.— 1957.— Т. 8.— С. 81.
5. Ройтер В. А. Введение в теорию кинетики и катализа.— Киев: Изд-во АН УССР, 1962.— С. 81.
6. Ostwald W.//J. Prakt. Chem.— 1884.— Bd 30.— S. 93; 1886.— Bd 32.— S. 300; Z. Phys. Chem.— 1888.— Bd 2.— S. 36, 270.
7. Bronsted J. N.//Chem. Rev.— 1928.— V. 5.— P. 231.
8. Evans M. G., Polanyi M.//Trans. Faraday Soc.— 1938.— V. 34.— P. 1.
9. Темкин М. И.//Журн. физ. химии.— 1940.— Т. 14.— С. 1153; 1941.— Т. 15.— С. 296.
10. Semenov N. N. Some problems of chemical kinetics and reactivity.— Princeton — New York: Princeton Univ. Press, 1950.
11. Баландин А. А.//Журн. общей химии.— 1946.— Т. 16.— С. 793.
12. Дзисяк В. А.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3.— С. 728—734.
13. Гельбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Хоменко А. А.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4.— С. 625.
14. Makishima S., Itoneda J., Saito J.//Actes II congress Internationale de catalyse, Paris, 1960.— P.— 1961.— V. 1.— P. 617.
15. Sachtler W., Fahrenfort J.//Actes II congress Internationale de catalyse, Paris, 1960.— P.— 1961.— V. 1.— P. 831.
16. Ройтер В. А., Голодец Г. И.//Укр. хим. журн.— 1963.— Т. 29.— С. 667.
17. Tanaka K., Tamari K.//J. Catal.— 1963.— V. 2.— P. 366.
18. Поповский В. В., Боресков Г. К.//Проблемы кинетики и катализа.— 1960.— Т. 10.— С. 67.
19. Авдеев М. А., Боресков Г. К., Слинько М. Г.//Проблемы кинетики и катализа.— 1957.— Т. 9.— С. 61.
20. Дзисяк А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1962.— Т. 3.— С. 81.
21. Боресков Г. К., Дзисяк А. П., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4.— С. 388.
22. Volkenstein Th.//Adv. Catal.— 1960.— V. 12.— P. 189.
23. Germain J. E.//Catalyse heterogene.— Paris, 1959.
24. Hauffe K.//Adv. Catal.— 1957.— V. 9.— P. 187; Angew. Chem.— 1955.— Bd 67.— S. 189.
25. Garner W. E.//Adv. Catal.— 1957.— V. 9.— P. 169.
26. Stone F. S.//Adv. Catal.— 1962.— V. 18.— P. 1.
27. Дзисяк А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А., Кочурихин В. Е.//Кинетика и катализ.— 1961.— Т. 2.— С. 386, 727.

28. Сазонова И. С., Хохлова Т. П., Сушенкова Г. М., Кейер Н. П. // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3. — С. 751; Михайлова И. Л., Сазонова И. С., Кейер Н. П. // Кинетика и катализ. — 1964. — Т. 5. — С. 1086.
29. Dowden D. A., Wells D. // Actes II congress Internationale de catalyse, Paris, 1960. P. — 1961. — V. 2. — P. 1499.
30. Кейер Н. П. и др. // Докл. АН СССР. — 1964.
31. Коутецкий Я. // Кинетика и катализ. — 1961. — Т. 2. — С. 319; Angew. Chem. — 1964. — Bd 76. — S. 365.
32. Боресков Г. К. // Проблемы кинетики и катализа. — 1964. — Т. 6. — С. 404.
33. Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С. // Журн. физ. химии. — 1954. — Т. 28. — С. 1055.
34. Рединберг П. А., Щукин Е. Д., Марголис Л. Я. // Докл. АН СССР. — 1964. — Т. 154. — С. 695.
35. Боресков Г. К., Слинько М. Г. // Вестн. АН СССР. — 1961. — Т. 9. — С. 29.
36. Boreskov G. K., Slinko M. G. // Chem. Eng. Sci. — 1961. — V. 14. — P. 259.
37. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3. — С. 470.
38. Слинько М. Г. // Кинетика и катализ. — 1960. — Т. 1. — С. 153; 1962. — Т. 3. — С. 481.
39. Боресков Г. К., Слинько М. Г. // Хим. пром-сть. — 1964. — С. 22; Боресков Г. К. // Вестн. АН СССР. — 1964. — Т. 5. — С. 47.

4. РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ВНУТРЕННЕГО ПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

*[Пористая структура катализаторов и процессы переноса
в гетерогенном катализе:*

*IV Международный конгресс по катализу.
Симпозиум 3. — Новосибирск, 1970. — С. 5—15]*

В своем вступительном докладе я попытаюсь сформулировать некоторые вопросы, обсуждение которых на симпозиуме мне кажется особенно интересным. Моя задача в значительной степени облегчается блестящей лекцией проф. де Бура на первом заседании Конгресса в Москве, которую с полным основанием можно рассматривать как вступление к Новосибирскому симпозиуму.

Прошедший в Москве IV Международный конгресс по катализу был посвящен вопросам предвидения каталитического действия, т. е. выявлению зависимости удельной каталитической активности от химического состава катализатора. Это, несомненно, важнейшая часть задачи создания практически ценного катализатора. Для оценки промышленных катализаторов важна каталитическая активность, отнесенная к единице объема катализатора. Объемная активность зависит как от удельной каталитической активности, так и от величины поверхности активного компонента в единице объема катализатора и от его пористой структуры, определяющей интенсивность процессов переноса реагирующих веществ и тепла внутри зерен катализатора. Эти характеристики определяются условиями приготовления и могут в весьма значительной степени изменять объемную активность и, что особенно важно, селективность катализатора. Очень важно поэтому при разработке новых катализаторов уметь заранее определить наиболее выгодную для проведения заданной реакции пористую структуру и величину внутренней поверхности. Обсуждение научных вопросов, связанных с решением этой задачи, и является целью данного симпозиума.

На протекание процессов гетерогенного катализа могут оказывать влияние процессы переноса реагирующих веществ, продуктов и тепла между потоком реакционной смеси и наружной поверхностью зерен катализатора (процессы внешнего переноса) и перенос веществ и тепла внутри пористых зерен катализатора (процессы внутреннего переноса).

Если процессы внешнего переноса необходимо учитывать лишь для ограниченной группы реакций, то внутренний перенос оказывает существенное влияние на работу большей части промышленных катализаторов. Процессы внутреннего переноса наряду с кинетическими закономерностями реакции определяют оптимальную пористую структуру катализаторов. На этом основании мы и решили ограничить тематику симпозиума рассмотрением процессов внутреннего переноса и их влияния на протекание каталитических реакций.

Хотя основные закономерности процессов внутреннего переноса известны и несложны, выявление их влияния на протекание реакций гетерогенного катализа требует экспериментального и теоретического изучения ряда вопросов. Важнейшими из них являются:

1. Исследование пористой структуры зерен катализатора.
2. Определение коэффициентов диффузии реагирующих веществ и продуктов внутри зерен.
3. Определение температурного градиента по зерну катализатора и его влияния на скорость и селективность каталитического процесса.
4. Выявление кинетических закономерностей протекания каталитических реакций при наложении процессов внутреннего переноса в зависимости от формы исходного кинетического уравнения, обратимости и возможности побочных и последовательных реакций.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ

Раньше предполагали, что внутренняя поверхность пористых катализаторов образована цилиндрическими капиллярами, пронизывающими зерна катализатора. Электронно-микроскопические исследования показали, что ближе к действительности представление о пористой структуре, складываемой первичными частицами, связанными между собой в местах контакта (рис. 1). Форма частиц, особенно в случае кристаллических катализаторов, может существенно отличаться от сферической, а их размеры колебаться в широких пределах. В дальнейшем мы часто будем пользоваться несколько идеализированной моделью монодисперсной пористой структуры, образованной беспорядочно расположенными первичными частицами сферической формы и одинакового размера. Большое практическое значение имеет также и бидисперсная пористая структура, складываемая вторичными частицами, состоящими из плотных первичных частиц (рис. 2).

Для протекания каталитической реакции существенны общий объем пор, распределение этого объема по порам различного размера, форма пор и, наконец, распределение пор различного размера в пространстве. Так, для протекания каталитической реакции очень важно, сообщаются ли поры данного размера непосредственно с наружной поверхностью зерен или через поры другого размера, имеет ли место изменение свободного сечения пор и т. п. Для получения этой информации необходимо использовать комплексно ряд методов исследования пористой структуры: ртутную порометрию, капиллярную конденсацию, газовую проницаемость и импульс-

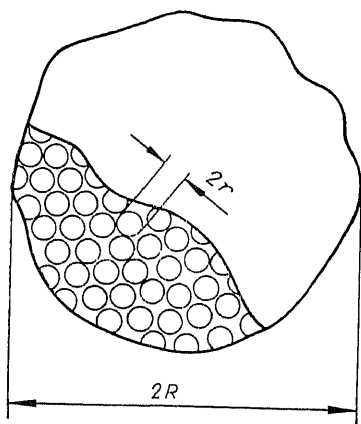


Рис. 1. Схема монодисперсной пористой структуры зерна катализатора.

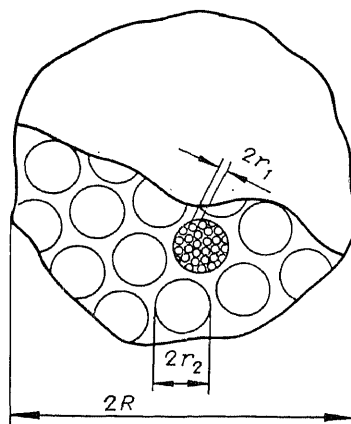


Рис. 2. Схема бидисперсной пористой структуры зерна катализатора.

ную технику. При этом удается избежать ошибок, свойственных отдельным методам. Так, например, метод вдавливания ртути не позволяет обнаружить крупные поры, если они сообщаются с наружной поверхностью только через тонкие поры. Очень важно сопоставить результаты, получаемые различными методами, найти наиболее рациональное сочетание различных методов и наиболее удобные приемы обработки их результатов,

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Перенос реагирующих веществ и продуктов реакции внутри пористых зерен катализатора осуществляется только путем диффузии. Неравномерный и обычно небольшой размер пор чрезвычайно усложняет численный расчет коэффициента диффузии. Если размер пор превышает среднюю длину свободного пробега диффундирующих молекул, то перенос подчиняется законам молекулярной диффузии и коэффициент диффузии не зависит от размера пор. В случае же тонких пор, меньших длины свободного пробега, перенос подчиняется закону Кнудсена и коэффициент диффузии пропорционален размеру пор. Переход в область Кнудсена сопровождается, таким образом, значительным снижением скорости переноса реагирующих веществ.

Численный расчет коэффициентов диффузии усложняется наличием довольно широкой промежуточной области, а также влиянием на скорость диффузии адсорбции, подробно рассмотренной в упомянутой лекции проф. де Бура. Хотя адсорбция и увеличивает время прохождения реагирующих молекул вещества через поры, в условиях стационарности она не влияет на величину диффузионного потока в свободном сечении поры. Более существенным может быть влияние поверхностной диффузии. Проф. де Бур полагает, что для очень тонких пор поверхностная диффузия может быть преобладающей. Обсуждение этого вопроса было бы очень полезным, хотя экспериментальных данных пока получено мало.

Коэффициенты диффузии, вычисленные из экспериментальных данных по степени использования внутренней поверхности катализаторов,

часто оказываются значительно ниже рассчитанных по известным уравнениям для молекулярной и кнудсеновской диффузий. Это может быть связано с искривлением пути диффузии или местными изменениями площади свободного сечения.

В случае неоднородной пористой структуры некоторые авторы рекомендуют пользоваться усредненным, эффективным коэффициентом диффузии. Лишь в отдельных случаях этот прием может быть полезным, так как протекание каталитической реакции в зерне неоднородной структуры нельзя свести к квазигомогенной задаче, характеризуя перенос одним коэффициентом.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГРАДИЕНТ В ЗЕРНАХ КАТАЛИЗАТОРА

Перенос тепла внутри зерен катализатора осуществляется через теплопроводность реакционной смеси в порах катализатора и твердого каркаса зерен. Вследствие относительно высокой теплопроводности твердого вещества катализатора эффективная теплопроводность зерен катализаторов обычно на порядок выше теплопроводности газообразной реакционной смеси, и соотношение градиентов температуры и концентрации реагирующего вещества внутри зерна катализатора всегда много меньше, чем в реакционной смеси у наружной поверхности зерен. Поэтому для большинства каталитических процессов градиент температур по зерну невелик и его влияние на скорость реакции может не учитываться. Однако для некоторых экзотермических реакций, характеризующихся высокой скоростью, большим тепловым эффектом и значительной энергией активации, перенос тепла внутри зерна может оказать существенное влияние на течение процесса.

В дальнейшем будут рассмотрены условия, когда неравномерность температур по зерну должна учитываться.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕНОСА РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ НА ПРОТЕКАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ПОРИСТЫХ ЗЕРНАХ

Рассмотрим сначала более простой и распространенный вариант, когда изменение температуры по зерну катализатора невелико и его влияние может не учитываться. В этом случае концентрации реагирующих веществ по мере удаления от наружной поверхности зерна уменьшаются, концентрации продуктов возрастают и скорость реакции всегда меньше, чем в отсутствие влияния внутреннего переноса.

Для однородной пористой структуры, состоящей из частиц радиуса r со свободным объемом ε , внутренней поверхностью, отнесенная к единице объема зерна катализатора:

$$S = \frac{3(1 - \varepsilon)}{r}. \quad (1)$$

С целью обобщения на частицы неправильной формы удобно ввести гидравлический радиус ρ , равный отношению площади свободного сечения зерна к периметру этого сечения. При беспорядочной упаковке частиц

это отношение совпадает с отношением свободного объема к внутренней поверхности:

$$\rho = \frac{\varepsilon r}{3(1-\varepsilon)} \quad \text{и} \quad S = \frac{\varepsilon}{\rho}.$$

Скорость каталитической реакции, отнесенная к единице объема зерна катализатора:

$$W = a(c) \frac{3(1-\varepsilon)}{r} \eta = a(c) \frac{\varepsilon}{\rho} \eta. \quad (2)$$

Здесь $a(c)$ — скорость реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора (удельная каталитическая активность); η — степень использования внутренней поверхности.

Последняя величина тем меньше, чем больше падение концентрации реагирующего вещества внутри зерна катализатора, и определяется соотношением скорости реакции и скорости внутренней диффузии.

Анализ уравнения баланса реагирующего вещества при условии стационарности показывает, что градиент концентрации реагирующего вещества внутри зерна, а следовательно, и степень использования внутренней поверхности определяются величиной безразмерного параметра

$$\Psi = L \left(\frac{a(c)}{D\rho C_{\pi}} \right)^{0,5}, \quad (3)$$

характеризующего отношение скорости реакции и скорости диффузионного переноса внутри зерна катализатора.

Здесь L — параметр, определяющий размер зерна, который удобно выражать как объем, приходящийся на единицу наружной поверхности; D — коэффициент диффузии; C_{π} — концентрация реагирующего вещества у наружной поверхности зерна.

При малых значениях Ψ ($< 0,5$) внутренний перенос не оказывает заметного влияния на скорость каталитической реакции (область химической кинетики). При $\Psi > 2,5$ концентрация реагирующего вещества внутри зерна становится настолько малой, что скоростью реакции в средней части зерна можно пренебречь и считать, что реакция практически полностью осуществляется в слое определенной толщины, примыкающем к наружной поверхности зерна (область внутренней диффузии). В этом случае наблюдаемая скорость реакции приблизительно пропорциональна наружной поверхности зерна. При промежуточных значениях Ψ концентрация реагирующего вещества в глубине зерна уменьшается, но сохраняет в центре зерна конечное значение (переходная область). На рис. 3 представлен характер изменения скорости реакции, отнесенной к единице объема зерна, от значения параметра Ψ .

Значения параметра Ψ могут быть оценены расчетным путем, если известна удельная активность катализатора. Наибольшая возможность ошибки связана с оценкой коэффициента диффузии. Действительно, значения коэффициента диффузии и параметра Ψ надежнее всего можно определить из зависимости скорости реакции от крупности зерен катализатора. Если G_{π} — скорость реакции, измеренная в области внутренней диффузии и отнесенная к единице наружной поверхности зерна, а G_0 — скорость реакции в кинетической области, отнесенная к единице объема зерна, то

$$D = \frac{1}{\varepsilon C_{\pi} P_{(1)}} \cdot \frac{G_{\pi}^2}{G_0}, \quad \Psi = \frac{G_0}{G_{\pi}} L P_{(1)}^{0,5}.$$

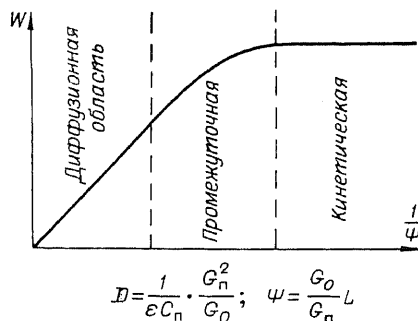


Рис. 3. Зависимость скорости реакции, отнесенной к единице объема зерна, от параметра Ψ .

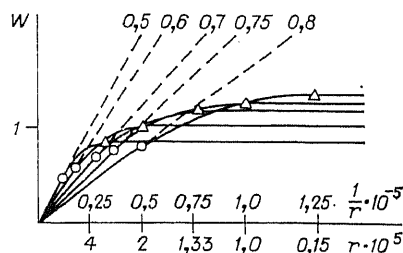


Рис. 4. Зависимость активности катализатора монодисперсной структуры от размера первичных частиц.

Здесь $P_{(1)}$ — коэффициент, зависящий от порядка реакции n . При $n = 1$ $P_{(1)} = 1$; при $n = 2$ $P_{(1)} = 2/3$; при $n = 0$ $P_{(1)} = 2$.

Степень использования внутренней поверхности однозначно определяется величиной критерия Ψ . В области внутренней диффузии степень использования внутренней поверхности приблизительно обратно пропорциональна Ψ и скорость реакции, согласно уравнению (2), может быть выражена так:

$$W = \left[\frac{a(c) 3\varepsilon(1-\varepsilon) D}{r} \right]^{0,5} \cdot \frac{1}{L} = \left[\frac{a(c) D}{\rho} \right]^{0,5} \cdot \frac{\varepsilon}{L}. \quad (4)$$

Для выбора оптимальной пористой структуры наибольший интерес представляет зависимость скорости реакции от свободного объема и размера пор. Для однородной пористой структуры в области химической кинетики, согласно (2), скорость реакции пропорциональна доле свободного объема и обратно пропорциональна гидравлическому радиусу пор:

$$W \sim \frac{1-\varepsilon}{r} \sim \frac{\varepsilon}{\rho}. \quad (5)$$

В области внутренней диффузии зависимость от размера пор определяется характером диффузии. При молекулярной диффузии ($\rho >$ длины свободного пробега) коэффициент диффузии не зависит от ρ , при кнудсеновской же диффузии ($\rho <$ длины свободного пробега) D прямо пропорционально ρ . В соответствии с этим при молекулярной диффузии

$$W \sim \left[\frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{r} \right]^{0,5} \sim \frac{\varepsilon}{\rho^{0,5}}, \quad (6)$$

а при кнудсеновской диффузии скорость реакции пропорциональна ε и не зависит от размера частиц, составляющих пористую структуру.

На рис. 4 представлена зависимость активности катализатора от размера частиц. По оси абсцисс отложен обратный радиус частиц, а по оси ординат — скорость реакции, отнесенная к единице объема зерен. Расчет проведен для катализатора со средней удельной активностью. Кружки означают критические значения критерия Ψ ; ниже располагается область химической кинетики, выше область внутренней диффузии.

Треугольники разделяют область внутренней диффузии на часть, где преобладает молекулярная диффузия, и часть, где диффузия подчиня-

ется закону Кнудсена. Указанная граница соответствует проведению реакции при атмосферном давлении.

Как видно из рисунка, каталитическая активность быстро возрастает с уменьшением размера частиц только в области крупных частиц до достижения области внутренней диффузии, после чего рост активности замедляется, а после приближения величины гидравлического радиуса к длине свободного пробега и вовсе прекращается. Следует отметить, что активность перестает возрастать в области сравнительно крупных частиц, примерно в сто раз превышающих минимально возможный размер. Таким образом, диффузионное торможение не позволяет в полной мере использовать для повышения каталитической активности возможности увеличения внутренней поверхности путем уменьшения размера частиц.

Значительное повышение активности по сравнению с предельной, представленной на рис. 4, может быть достигнуто при переходе к бидисперсным структурам, слагаемым из мелких плотных частиц радиуса r_1 , соединенных во вторичные пористые частицы радиуса r_2 . Преимущество такой структуры заключается в том, что степень использования внутренней поверхности вторичных частиц близка к единице, так как их размер очень мал, на три-четыре порядка меньше обычного размера зерен промышленных катализаторов. Хуже обстоит дело с использованием внутренней поверхности всего зерна, определяемой отношением скорости реакции, отнесенной к единице поверхности вторичных частиц, к скорости диффузии. Выигрыш по сравнению с монодисперсной структурой достигается благодаря молекулярному характеру диффузии в крупных каналах между вторичными частицами. Для этого размер вторичных частиц должен быть достаточно большим, чтобы гидравлический радиус каналов между ними превышал длину свободного пробега диффундирующих молекул, т. е. при атмосферном давлении составлял несколько тысяч ангстрем. В действительности создание столь мелких вторичных частиц затруднительно и не обязательно, обычно вторичные частицы достигают 1—10 мк. Но даже и при этом размере степень использования внутренней поверхности вторичных частиц оказывается практически полной даже для наиболее активных катализаторов.

Интересно оценить соотношение скоростей каталитической реакции для катализаторов бидисперсной и монодисперсной структуры при одинаковом размере первичных частиц и зерен катализатора, если в обоих случаях процесс протекает в области внутренней диффузии.

Скорость реакции в катализаторе бидисперсной структуры

$$W_6(1-\varepsilon_2) \frac{a(c)\varepsilon_1}{\rho_1} L^{-1} \left(\frac{D_2 \rho_2 C}{a(c) \frac{\rho_2 \varepsilon_1 (1-\varepsilon_2)}{\rho_1 \varepsilon_2}} \right)^{0,5} \quad (7)$$

Скорость при полном использовании
внутренней поверхности

Степень использования внутренней
поверхности

Здесь и далее D_1 , ε_1 и ρ_1 — коэффициент диффузии, доля свободного объема и гидравлический радиус для пор между первичными частицами; D_2 , ε_2 и ρ_2 — те же величины для пор между вторичными частицами;

$$W = a(c) \frac{\rho_2 \varepsilon_1 (1-\varepsilon_2)}{\rho_1 \varepsilon_2}$$

где W — скорость реакции, отнесенная к единице наружной поверхности вторичных частиц.

В случае монодисперсной структуры катализатора, слагаемой частицами радиуса r , скорость реакции

$$W_m = a(c) \frac{\varepsilon_1}{\rho_1} L^{-1} \left(\frac{D_1 \rho_1 C}{a(c)} \right)^{0,5}. \quad (8)$$

Увеличение скорости реакции благодаря переходу к бидисперсной структуре составляет

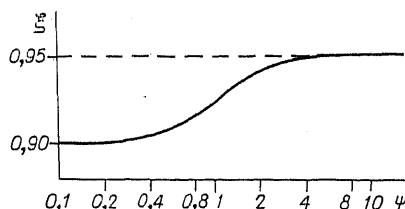
$$\frac{W_6}{W_m} \left(\frac{D_2 \varepsilon_2 (1 - \varepsilon_2)}{D_1 \varepsilon_1} \right)^{0,5}. \quad (9)$$

Соотношение между коэффициентами молекулярной и кнудсеновской диффузий при атмосферном давлении и минимальной величине первичных частиц составляет в зависимости от температуры от 50 до 100. Наиболее выгодная доля свободного объема между вторичными частицами, как следует из найденного соотношения скоростей, — 0,5. Скорость реакции при переходе к бидисперсной структуре может увеличиваться поэтому в 5—8 раз. Выбор оптимальной структуры открывает таким образом значительные возможности для повышения активности промышленных катализаторов. При увеличении давления эффективность использования бидисперсной структуры снижается вследствие уменьшения D_2 и при давлении в несколько десятков атмосфер наиболее выгодной является однородная пористая структура с гидравлическим радиусом пор, близким к длине свободного пробега. Из выражения (7) также следует, что эффективность бидисперсных структур не зависит от размера вторичных частиц, если только они обеспечивают молекулярную диффузию. Поскольку с увеличением размера этих частиц снижается механическая прочность, их не следует делать крупнее нескольких микрон.

Пористая структура катализатора оказывает влияние не только на скорость, но и на избирательность процесса. Если побочная реакция представляет собой параллельное превращение исходного вещества, то избирательность зависит от формы кинетических закономерностей обеих реакций. Диффузионное торможение в большей степени снижает скорость той из параллельных реакций, скорость которой быстрее уменьшается с ростом глубины превращения. Так, например, если основная реакция первого порядка, а вредная побочная реакция второго, то при наложении диффузионного торможения наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать избирательность. Если же порядок побочной реакции в отношении основного реагирующего вещества меньше, чем порядок главной реакции, то избирательность уменьшится.

В практике часто имеют место последовательные реакции, когда полезный продукт является промежуточным и может испытывать дальнейшее превращение с образованием менее ценных веществ. В этом случае диффузионное торможение всегда снижает избирательность. Если соотношения скоростей реакции и диффузии для реакций образования и последующего превращения продукта одинаковы, то избирательность при достижении области внутренней диффузии снижается в два раза и при дальнейшем увеличении критерия Ψ сохраняется постоянной (рис. 5). Снижение избирательности наблюдается и в том случае, когда скорость первичной реакции значительно превышает скорость последующего превращения продукта. На рис. 6 представлено влияние диффузии для случая, когда обе реакции протекают по первому порядку и константа скорости первой в сто раз превышает константу второй. Переход из кинети-

Рис. 5. Влияние Ψ на избирательность последовательных реакций в отношении промежуточного продукта при равенстве параметров Ψ для обеих реакций.



ческой области в область внутренней диффузии снижает избирательность с 0,96 до 0,90 и увеличивает время достижения максимального выхода. С помощью современной вычислительной техники не представляет труда определить влияние внутренней диффузии на выход полезного продукта для любых кинетических уравнений обеих реакций.

Интересна задача выбора оптимальной пористой структуры, обеспечивающей максимальную скорость реакции при заданных избирательности, удельной каталитической активности и крупности зерен. В случае однородной пористой структуры задача решается однозначно — заданным условиям отвечает вполне определенный гидравлический радиус пор. Интересно, что в этом случае увеличение удельной каталитической активности не приводит к росту активности единицы объема катализатора, так

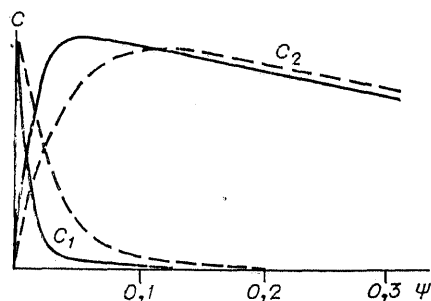


Рис. 6. Влияние Ψ на избирательность последовательных реакций в отношении промежуточного продукта для случая, когда константа скорости первой реакции в 100 раз превышает константу скорости второй реакции.

как для сохранения заданной избирательности критерий диффузионного влияния Ψ должен остаться неизменным и в соответствии с увеличением $a(c)$ должен увеличиваться и гидравлический радиус.

Переход к бидисперсным структурам и в этом случае приносит существенную пользу, так как позволяет при заданной активности увеличивать избирательность или при заданной избирательности существенно повышать активность единицы объема катализатора.

Активность катализатора бидисперсной структуры при равной избирательности в $\left(\frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{\varepsilon_2(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_1}\right)^{0,5}$ раз превышает активность катализатора однороднопористой структуры.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ТЕПЛА ВНУТРИ ЗЕРНА

Если перенос тепла внутри зерна катализатора осуществляется не настолько быстро, чтобы можно было пренебречь изменением температуры в объеме зерна, то расчет значительно усложняется. Необходимо дополнить уравнение материального баланса уравнением теплового баланса. В простейшем случае пористой пластинки катализатора толщиной $2l$

эти уравнения могут быть представлены в следующей безразмерной форме:

$$\frac{d^2x}{d\gamma^2} + \Psi^2 e^{\frac{\Theta}{1+\Delta\Theta}} f(x) = 0;$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\gamma^2} + \Psi e^{\frac{\Theta}{1+\Delta\Theta}} \Delta\Theta_{ад} \frac{D_e C_v}{\lambda_{эф}} f(x) = 0.$$

Граничные условия:

$$\gamma = 0; \frac{dx}{d\gamma} = \frac{d\Theta}{d\gamma} = 0,$$

$$\gamma = 1; x = \Theta = 0.$$

Здесь $x = \frac{C}{C_0}$; $\gamma = \frac{l}{L}$; $\Theta = \frac{T - T_n}{RT_n^2 E}$ — безразмерная температура; E — энергия активации; T_n — температура поверхности зерна; $f(x)$ — функциональная зависимость скорости реакции от безразмерной концентрации реагирующего вещества; $\Delta\Theta_{ад}$ — адиабатический разогрев; C_v — теплоемкость реакционной смеси; $\lambda_{эф}$ — эффективный коэффициент теплопроводности зерна катализатора.

Решение системы этих уравнений проведено в Институте катализа М. Г. Слинько и В. С. Бесковым путем перехода к нестационарной задаче с последующим решением системы конечно-разностных уравнений. Для численного счета применялась неявная схема сеточного метода.

Изменение концентрации реагирующего вещества и температуры внутри зерна в рассматриваемом случае зависит не только от Ψ , но и от двух дополнительных безразмерных параметров:

$$b = \frac{RT_n}{E} \text{ и } \Psi_T = > \Theta_{ад} \frac{D_e C_v}{\lambda_{эф}}.$$

Анализ решений системы уравнений показывает, что при достаточно большом значении параметра Ψ_T число стационарных режимов может быть больше одного. Это видно из рис. 7, где представлены расчетные значения безразмерной температуры в центре зерна Θ_0 в зависимости от параметра Ψ при различных значениях параметра Ψ_T . Расчет проведен для реакции первого порядка и при $b = 0$.

Если $\Psi_T < 4,5$, при всех Ψ существует только одно решение. При $\Psi_T > 4,5$ возможны в определенных интервалах значений Ψ три решения, из которых два крайние устойчивы. Так, например, при $\Psi_T = 6$ и при $\Psi < 0,14$ существует только одно решение, отвечающее очень малым перегревам центра зерна по сравнению с поверхностью. При $\Psi > 0,21$ также возможно только одно решение, но оно отвечает высокой температуре в центре зерна, близкой к температуре адиабатического разогрева. При значениях же $0,14 < \Psi < 0,21$ существует три решения, из которых среднее неустойчиво. Из двух устойчивых решений одно отвечает малому разогреву центра зерна по сравнению с наружной поверхностью, а второе — большому разогреву, близкому к максимальному.

Значения $\Psi_T > 4,5$ для промышленных процессов, по-видимому, довольно редки и достигаются только для сильно экзотермических реакций при высоких концентрациях реагирующего вещества. Но и в области единственного решения большие значения Ψ_T могут приводить к значительному повышению температуры внутренних частей зерен катализатора.

Для экзотермических реакций недостаточно быстрый перенос тепла внутри зерна приводит к перегреву внутренних частей и скорость реакции

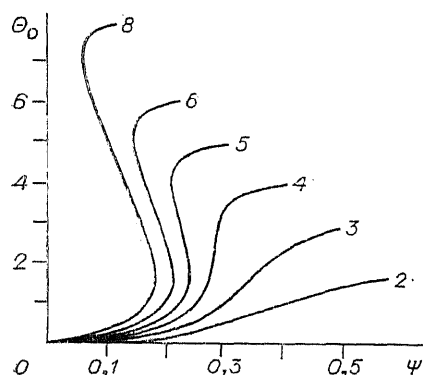


Рис. 7. Перегрев центра зерна в зависимости от параметров Ψ и Ψ_T (цифры у кривых).

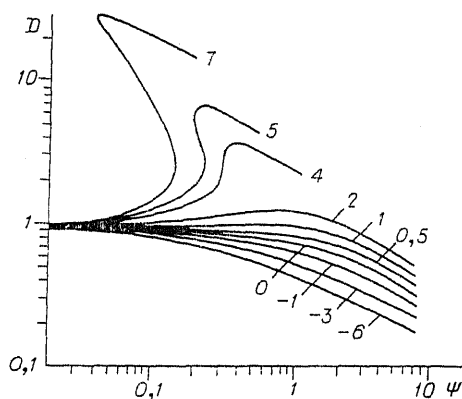


Рис. 8. Степень использования внутренней поверхности пористого катализатора в зависимости от параметров Ψ и Ψ_T (цифры у кривых).

в глубине зерна даже при значительном падении концентрации реагирующего вещества может возрасти и «степень использования внутренней поверхности» может даже стать больше единицы. При эндотермических реакциях температура внутри зерна снижается и «степень использования внутренней поверхности» может только уменьшаться от недостаточной теплопроводности зерна. На рис. 8 приведены результаты расчета степени использования внутренней поверхности в зависимости от значений параметров Ψ_T и Ψ . При больших значениях Ψ_T перегрев поверхности и повышение степени использования могут быть очень большими. При $\Psi_T < 0,5$ учет неизотермичности приводит к изменению скорости реакции меньше чем на 10% и может не учитываться. Это условие выполняется для большей части промышленных каталитических процессов.

Для простых экзотермических реакций выгодна малая величина эффективного коэффициента теплопроводности, так как благодаря перегреву увеличивается скорость процесса. В случае сложных реакций, когда в результате последовательных или побочных реакций могут образовываться менее ценные продукты, уменьшение эффективной теплопроводности выгодно в том случае, когда энергия активации образования основного ценного продукта больше энергии активации вредных побочных реакций. В случае эндотермических простых реакций и сложных реакций, для которых энергия активации основной реакции меньше энергии активации вредных реакций, выгодно увеличивать эффективную теплопроводность зерен катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из изложенного, процессы переноса вещества и тепла могут оказывать сильное влияние на протекание каталитических реакций. В соответствии с этим изменение величины внутренней поверхности и пористой структуры является очень важным фактором регулирования свойств катализаторов в отношении как общей активности, так и селективности.

Теоретические основы расчета влияния процессов переноса и определения оптимальной пористой структуры развиты в общих чертах, но для

практического использования необходимо распространить их на реакции с более сложной кинетикой. Интересные особенности возникают для обратимых реакций, на скорость которых процессы переноса оказывают влияние даже вблизи равновесия.

Наиболее трудной проблемой, по-видимому, является оценка коэффициентов диффузии. Совершенно недостаточно исследована роль поверхностной диффузии.

Обязательным условием для возможности расчетов влияния процессов переноса является полное количественное описание пористой структуры катализаторов. Мы располагаем сейчас широким набором методов ее исследования, но необходим подробный анализ их возможностей путем сопоставления результатов, получаемых для разного типа структур.

Необходимо дальнейшее развитие расчетных методов, учитывающих влияние на протекание каталитических реакций как переноса вещества, так и тепла, а также оценка значений эффективного коэффициента теплопроводности для различных катализаторов.

Наконец, крайне важно сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными по степени использования внутренней поверхности и изменению селективности для катализаторов различной структуры и реакций, характеризующихся разными кинетическими закономерностями.

Я надеюсь, что обсуждение всех этих вопросов на нашем симпозиуме поможет развитию этой области катализа, крайне важной как для производства и совершенствования промышленных катализаторов, так и для правильного исследования их свойств.

5. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

[Катализаторы и каталитические процессы.]

Сб. научн. тр.— Новосибирск, 1977.— С. 29—56]

Работы по изысканию и усовершенствованию катализаторов ведутся во всех развитых странах с большой интенсивностью и в широких масштабах. Это определяется ведущей ролью катализа в осуществлении химических превращений в промышленности и влиянием качества катализаторов на важнейшие показатели работы промышленных установок.

Основным фактором, определяющим каталитические свойства, несомненно является химический состав. Однако и при сохранении одинаковым химического состава каталитические характеристики в зависимости от способа и условий приготовления могут изменяться в весьма широких пределах, вследствие изменения природы взаимодействия составных частей катализатора, дисперсности, пористой структуры, кристаллохимических изменений и других факторов, существенно влияющих на протекание каталитических реакций.

Оценка каталитических свойств катализатора в отношении определенной реакции характеризуется следующими показателями:

1. Каталитическая активность, определяемая количеством вещества, реагирующим в единице объема катализатора в единицу времени в заданных условиях.

2. Селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенном составе реакционной смеси и температуре.

3. Устойчивость (термическая, к действию ядов, к длительности работы).

4. Механическая прочность.

5. Гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализатора.

Задача теории приготовления катализаторов заключается в том, чтобы выявить: 1) от каких свойств катализатора, кроме химического состава, зависят эти основные характеристики; 2) каковы оптимальные значения этих свойств или, точнее, оптимальное сочетание значений этих свойств, определяющее высокое качество катализатора для заданной реакции; 3) какими средствами в процессе приготовления катализаторов можно варьировать эти свойства для достижения их оптимальных значений.

В соответствии с этим рассмотрим прежде всего основные свойства катализаторов, от которых зависят их каталитические характеристики.

Говоря о катализаторах определенного химического состава, мы не учитываем небольших примесей, которые могут влиять на каталитические свойства и количество которых зависит от способа приготовления.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В случае простых реакций, протекающих на активных участках катализатора одного типа, каталитическую активность можно выразить произведением трех величин:

$$W = A \cdot S \cdot \eta, \quad (1)$$

где A — удельная каталитическая активность, отнесенная к единице поверхности катализатора; S — полная поверхность катализатора в единице объема и η — степень использования внутренней поверхности, равная отношению действительной скорости реакции к той, которая отвечала бы концентрациям всех компонентов у поверхности и температуре поверхности катализатора таким же, как и в объеме реакционной смеси.

Для однофазных катализаторов с однородным химическим составом поверхности удельная каталитическая активность (УКА) в основном определяется химическим составом катализатора, т. е. для катализаторов постоянного химического состава приблизительно одинакова. Это правило, сформулированное мною в 1953 г. [1], оказалось справедливым для большого числа металлических и окисных катализаторов. Вместе с тем наблюдались и отдельные отклонения. Так, Будар [2], исследуя металлические катализаторы, подтвердил это правило для многих реакций, но для некоторых, названных им структурно чувствительными, обнаружил зависимость УКА от дисперсности и природы носителя. Некоторые причины возможных отклонений от правила постоянства УКА были указаны при его первоначальной формулировке. Так, это может быть различие в кристаллических модификациях. Ярким примером является высокая УКА в отношении некоторых реакций $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и практически полная инертность α -модификации (корунда). Правда, здесь трудно утверждать, что различие только в кристаллической структуре, имеет место и химическое различие,

так как γ -окись алюминия стабильна только при определенном покрытии поверхности гидроксилами и превращение в α -модификацию связано с удалением этих остатков воды. Во всяком случае постоянство УКА справедливо лишь для одинаковых кристаллографических модификаций.

Вторая возможность изменения УКА связана с различием каталитических свойств разных граней кристаллов. Это было обнаружено Гватми и сотр. [3] и в дальнейшем подтверждено исследованиями, выполненными с помощью электронного проектора. Саморджи и сотр. [4] показали методами *LEED* и электронной спектроскопии особое значение для некоторых процессов хемосорбции и катализа высокоиндексных (ступенчатых) граней.

Несомненно, что разные грани могут обладать различными каталитическими свойствами, во всяком случае для металлических катализаторов. Тем не менее для приготовления катализаторов это обстоятельство вряд ли имеет существенное практическое значение, так как очень трудно добиться и сохранить преимущественное развитие отдельных граней. Даже если бы это удалось, то в процессе каталитической реакции при повышенных температурах неизбежна перекристаллизация, направленная в сторону снижения свободной поверхностной энергии. По-видимому, в реальных катализаторах соотношение поверхностей отдельных граней меняется не очень значительно, и хотя активность граней отличается существенно, практические катализаторы не могут вследствие этого сильно различаться по УКА.

Одно время очень большое значение для величины УКА придавалось концентрации различных кристаллографических мест кристаллов (ребра, углы) и всякого рода дислокаций. Это вызывало большое число исследований, часто приводивших к противоположным результатам. По-видимому, для каталитических реакций, протекающих при повышенных температурах в условиях достаточно быстрого взаимодействия реагентов с катализатором, геометрические дислокации не оказывают существенного влияния на УКА, так как конечное, стационарное состояние катализатора будет одинаковым независимо от исходного [5]. Не исключено, однако, что для каталитических процессов, осуществляемых в мягких условиях, первоначальные нарушения могут длительно сохраняться и оказывать влияние на УКА.

Тот же вывод можно сделать и в отношении химических нарушений, например, нарушения стехиометрии при сохранении кристаллографической структуры. Так, для многих бинарных соединений — окислов, сульфидов — изменение соотношения компонентов существенно изменяет их каталитические свойства в отношении реакций окисления. Это влияние может иметь практическое значение только в мягких условиях проведения реакции, так как в жестких условиях, при повышенных температурах, состав катализатора под влиянием реакционной смеси придет к определенному, стационарному значению независимо от первоначального, и соответственно этому одинаковыми будут и значения УКА.

Из сказанного можно заключить, что для каталитических реакций, осуществляемых при повышенных температурах, что соответствует условиям большинства промышленных каталитических процессов, УКА можно приближенно считать постоянной. Для низкотемпературных каталитических реакций, протекающих обычно по слитному механизму, рассмотренные выше факторы могут иметь существенное значение и должны учитываться при поисках оптимальных условий приготовления.

Изложенное справедливо и для некоторых двухфазных катализаторов, если каталитические свойства фаз существенно различаются, например,

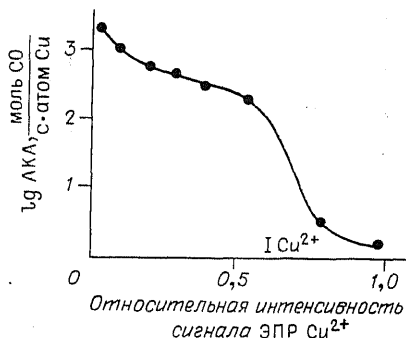


Рис. 1. АКА ионов меди в зависимости от их ассоциации.

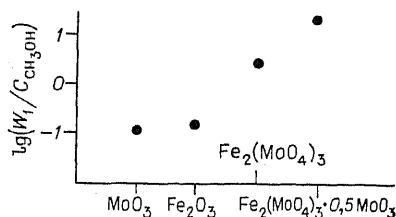


Рис. 2. УКА отдельных компонентов окисных железомолибденовых катализаторов в отношении образования формальдегида из метилового спирта при 350°C.

при нанесении активного компонента в форме отдельной фазы на инертный носитель. В этом случае в уравнение (1) должны входить УКА и поверхность только активного компонента.

Много сложнее обстоит дело, если активный компонент распределяется в объеме или по поверхности носителя, не образуя отдельной фазы. Это имеет место при приготовлении катализаторов на основе кристаллических цеолитов путем введения в их состав катионов переходных металлов или для катализаторов, представляющих собой твердые растворы активных ионов в инертных матрицах. В этих системах каталитическая активность, отнесенная к одному атому активного компонента, доступного для реагирующих веществ (АКА), не одинакова, может изменяться в широких пределах в зависимости от природы и координации окружающих частиц, возможности электронного взаимодействия с ионами той же природы, образования кластеров и других факторов. Так, в случае цеолитов изолированные катионы переходных металлов обладают резко пониженной АКА в отношении окислительно-восстановительных реакций по сравнению с катионами окислов, что связано с высокой ионностью связи катион — кислород каркаса цеолита. Введение металлов в форме ассоциированных, многоядерных ионов приводит к образованию после дегидратации кластеров с кислородными мостиками и значительному, на несколько порядков, увеличению активности (рис. 1) [6]. Значительные изменения АКА ионов переходных металлов в зависимости от координации и окружения наблюдаются и для твердых растворов [7]. Эти изменения, которые качественно в большинстве случаев можно предвидеть, должны исследоваться и учитываться при разработке способа приготовления катализаторов данного типа.

Для ряда многокомпонентных катализаторов каталитические свойства определяются образованием определенного химического соединения. Так, активным компонентом ванадиевых катализаторов окисления SO_2 являются полисульфованадаты щелочных металлов, покрывающие в форме жидкой пленки поверхность носителя, активность железомолибденовых катализаторов окисления метанола в формальдегид определяется образованием твердого раствора избыточной MoO_3 в молибдате железа (рис. 2) [8]. Естественно, что условия приготовления должны обеспечивать полноту реакции компонентов с образованием указанных активных соединений.

Несравненно сложнее обстоит дело с определением и регулированием УКА катализаторов, активные места которых содержат несколько компонентов в определенной комбинации, как это имеет место в сложных ката-

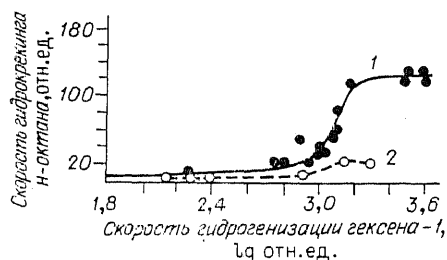


Рис. 3. Зависимость активности полифункциональных катализаторов гидрокрекинга *n*-октана от полноты смешения активных участков. 1 — цеолит N : HY; 2 — смесь HY + Ni.

лизаторах парциального окисления. К сожалению, отсутствуют надежные обобщения о природе и условиях образования этих активных мест, и оптимальные методы приготовления катализаторов находятся эмпирически.

Большие трудности с характеристикой каталитической активности возникают и в случае полифункциональных катализаторов, на поверхности которых находятся активные места различной природы, катализирующие отдельные стадии сложных каталитических реакций. Важным фактором в этом случае является, как показал Вейс [9], скорость перемещения промежуточных веществ между активными местами, выполняющими различные каталитические функции. Условия приготовления должны поэтому обеспечивать возможно более близкое расположение таких активных мест. Примером может служить цеолитный катализатор, содержащий дисперсный металлический компонент, для реакции гидрокрекинга, характеристика которого приведена на рис. 3 [10].

Вторым условием является достижение оптимального соотношения между концентрациями мест, выполняющих различные каталитические функции, определяемого значениями констант скоростей отдельных стадий.

Наряду с удельной каталитической активностью, активность единицы объема катализатора определяется величиной поверхности S и степенью ее использования η (уравнение (1)). Для однокомпонентного катализатора поверхность единицы объема возрастает с уменьшением размера корпускул, из которых складывается зерно катализатора, и увеличением плотности их расположения. Эти изменения, однако, снижают степень использования внутренней поверхности. Оптимальные значения находятся из условия максимума W .

Для количественных расчетов надо исходить из модели пористой структуры катализатора. Электронно-микроскопические исследования показали, что пористая структура большинства промышленных катализаторов представляет собой совокупность корпускул, соединенных между собой в местах контакта. Основными характеристиками пористой структуры являются поверхность и доля свободного объема ϵ . Отношение этих величин $\epsilon/S = r$ равно гидравлическому радиусу пор. Хотя величины поверхности и доли свободного объема не определяют однозначно строение пор катализатора, их значения в совокупности с УКА позволяют находить степень использования внутренней поверхности, определяемую параметром

$$\Psi = L \left(\frac{A}{D\rho C_n} \right)^{0,5}, \quad (2)$$

характеризующим отношение скорости реакции к скорости диффузионного переноса внутри зерна катализатора. Здесь L — определяющий размер зерна; D — коэффициент диффузии; C_n — концентрация реагирующего вещества у наружной поверхности зерна. При малых значениях Ψ

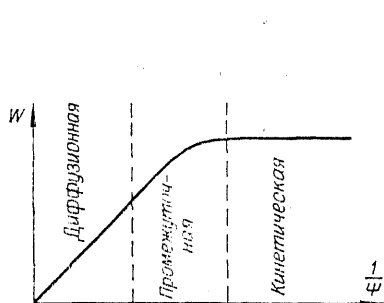


Рис. 4. Границы кинетических областей для пористых зерен катализатора, определяемые параметром Ψ .

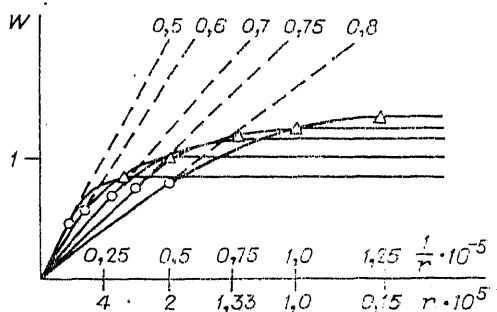


Рис. 5. Зависимость каталитической активности, отнесенной к единице объема зерна однородно-пористого катализатора, от размера первичных глобул.

($< 0,5$) внутренний перенос не оказывает заметного влияния на скорость каталитической реакции (область химической кинетики). При $\Psi > 2,5$ концентрация реагирующего вещества в середине зерна становится настолько малой, что реакция практически осуществляется в слое определенной толщины, примыкающем к наружной поверхности зерна (область внутренней диффузии). На рис. 4 представлены границы этих областей, определяемые обратной величиной параметра Ψ .

В кинетической области степень использования внутренней поверхности η близка к единице, и каталитическая активность единицы объема катализатора W обратно пропорциональна размеру корпускулы или величине гидравлического радиуса r . В области внутренней диффузии η меньше 1 и изменяется обратно пропорционально Ψ . W в этой области также возрастает с уменьшением r , но медленнее, пропорционально $r^{-0,5}$. Эта зависимость справедлива в области крупных пор, в которых коэффициент диффузии не зависит от гидравлического радиуса. Если же r приближается к длине свободного пробега, то коэффициент диффузии начинает уменьшаться пропорционально r (кнудсеновская диффузия), и скорость реакции перестает зависеть от размера корпускул, слагающих пористую структуру. Как видно из рис. 5, для реакций, осуществляемых при атмосферном давлении, скорость реакции перестает возрастать в области сравнительно крупных корпускул, примерно в сто раз превышающих минимально возможный размер.

Дальнейшее увеличение W возможно при переходе к бидисперсным структурам, слагаемым, например, из мелких плотных частиц радиуса r_1 , соединенных в более крупные пористые частицы радиуса r_2 . Преимущество такой структуры заключается в том, что степень использования внутренней поверхности вторичных частиц (r_2) близка к единице, так как их размер может быть достаточно малым, на 3—4 порядка меньше обычного размера зерен промышленных катализаторов. Степень же использования внутренней поверхности всего зерна катализатора возрастает благодаря молекулярному характеру диффузии в крупных каналах между вторичными частицами. Для этого их размер должен быть достаточно большим, чтобы гидравлический радиус каналов между ними превышал длину свободного пробега диффундирующих молекул, т. е. достигал нескольких тысяч ангстрем в случае реакций, осуществляемых при атмосферном давлении. Для процессов, при которых возможно отложение на катализаторе нелетучих веществ, целесообразно использовать более крупные вторичные

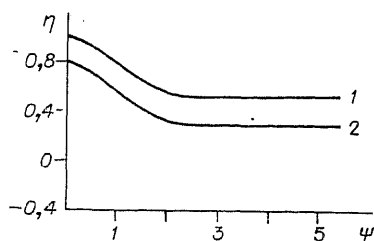


Рис. 6. Изменение селективности последовательной реакции с ростом Ψ .

каналы размером 1—10 мк. Переход к бидисперсной структуре позволяет увеличить W в 5—8 раз [11]. Для реакций, протекающих при повышенных давлениях, эффективность использования бидисперсной структуры ниже, но и в этом случае выбор оптимальной пористой структуры открывает значительные возможности для повышения активности промышленных катализаторов.

Для нанесенных катализаторов, в которых пористая структура образуется носителем, дисперсность активного компонента не влияет на скорость диффузии, и его целесообразно располагать на поверхности носителя в форме, образующей максимальную поверхность. Степень использования этой поверхности будет определяться критерием, аналогичным уравнению (2), но содержащим вместо A произведение $A_{ак} \cdot S_{ак} / S_{п}$, где $A_{ак}$ — УКА активного компонента; $S_{ак}$ — поверхность активного компонента; $S_{п}$ — поверхность носителя.

И в этом случае использование бидисперсной пористой структуры носителя позволяет увеличивать W при заданном содержании активного компонента.

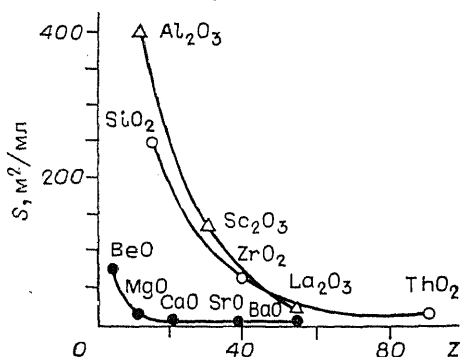
Селективность катализаторов также зависит от пористой структуры. Если побочная реакция представляет собой параллельное превращение исходного вещества, то изменение селективности зависит от формы кинетических зависимостей обеих реакций. Диффузионное торможение в большей степени снижает скорость той из параллельных реакций, скорость которой быстрее уменьшается с ростом глубины превращения. Так, например, если основная реакция первого порядка, а вредная побочная реакция второго, то при наложении диффузионного торможения наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать селективность.

При последовательных реакциях, когда полезный продукт является промежуточным, диффузионное торможение всегда снижает селективность. Это снижение начинается в переходной области и достигает наибольшей величины в области внутренней диффузии, после чего селективность сохраняется постоянной независимо от дальнейшего роста критерия Ψ (рис. 6) [12].

При заданных селективности, УКА и крупности зерна можно определить оптимальную пористую структуру, обеспечивающую максимальную скорость реакции. Переход к бидисперсным структурам и в этом случае приносит существенную пользу, так как позволяет при заданной активности увеличивать селективность, или при заданной селективности существенно повышать активность единицы объема катализатора.

Устойчивость катализаторов часто определяется протеканием процессов рекристаллизации активного компонента, приводящих к уменьшению его поверхности. Для повышения стабильности иногда в состав катализатора вводят добавки, предохраняющие активный компонент от рекристаллизации путем разделения его кристаллитов друг от друга, например, при приготовлении катализаторов синтеза аммиака. Наиболее рас-

Рис. 7. Стабильность поверхности окислов элементов II — IV групп периодической системы; Z — порядковый номер.



пространственным средством увеличения устойчивости является нанесение активного компонента на поверхность термостойкого носителя. При выборе носителя необходимо учитывать его собственную термическую стойкость. Основываясь на правиле Таммана, Эндрю [13] оценивает изменение размера частиц различных веществ при прогреве в течение различного времени при высоких температурах. При этом предполагается, что чем выше температура плавления вещества, тем меньше скорость рекристаллизации. Это правило, по-видимому, оправдывающееся при высоких температурах, оказывается все же недостаточным для предвидения устойчивости носителей с развитой поверхностью при температурах, лежащих много ниже температуры плавления. На рис. 7 приведены результаты измерения поверхности окислов нескольких групп элементов после прогрева при 800 и 1000°C, проведенного Левицким и сотр. [14]. Отчетливо проявляется сохранение поверхности у окислов металлов первых периодов. Это, вероятно, связано с повышенной ковалентностью и направленностью связей в этих окислах. С увеличением порядкового номера металла поверхность окислов снижается независимо от температуры плавления.

Применение устойчивого носителя не исключает возможности рекристаллизации активного компонента. Она протекает за счет исчезновения мелких кристаллов и роста крупных. Установлено, что этот процесс зависит от поверхностной концентрации активного компонента, усиливаясь с ее увеличением. Так, в Институте катализа Зайдманом и сотр. [15] была найдена следующая зависимость дисперсности платины, нанесенной на γ -Al₂O₃ от поверхностной концентрации:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + KC_n. \quad (3)$$

Здесь γ — доля атомов металла, доступных для хемосорбции; C_n — поверхностная концентрация платины на носителе, г/м²; K — константа кристаллизации, зависящая от природы активного компонента и носителя; α — постоянная ≤ 1 . K меняется с температурой по экспоненциальному закону:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{4000}{RT}\right).$$

При выборе оптимальной поверхностной концентрации необходимо, конечно, учитывать ее влияние не только на устойчивость, но и на активность единицы объема и торможение реакции под влиянием внутренней диффузии.

Механическая прочность является очень важной для практических целей характеристикой катализатора, зависящей главным образом от способа приготовления. Требования к прочности зависят от условий эксплуатации катализатора. В реакторах с неподвижным слоем зёрна катализатора подвергаются небольшой нагрузке вышележащего слоя, но должны выдерживать операции транспортировки и загрузки. Для катализаторов, работающих в псевдооживленном слое и особенно в восходящем потоке, необходима устойчивость к ударам и истиранию в потоке. Необходимо учитывать изменение прочности под воздействием реакционной среды и повышенной температуры.

Корпускулярная модель пористого твердого тела позволяет заключить, что механическая прочность определяется в основном двумя факторами: числом контактов между корпускулами и прочностью единичного контакта [16]. Отсюда вытекает зависимость прочности от пористой структуры. Увеличение пористости и особенно доли крупных пор снижает число контактов и уменьшает прочность. Это налагает дополнительное ограничение при выборе оптимальной пористой структуры, обеспечивающей высокую степень использования внутренней поверхности зерен. Необходимо избегать образования крупных пор и при создании бидисперсной структуры транспортные поры не должны значительно превышать длины свободного пробега молекул в условиях реакции.

Гидродинамические характеристики, определяемые размером и формой зерен катализатора, полностью зависят от способа приготовления. В зависимости от метода формовки — таблетирование, экструзия или отверждение капель золя в жидкости — в реакторы с неподвижным слоем катализатор загружают в форме таблеток с различным соотношением высоты и диаметра, искривленных цилиндрических гранул с длиной, обычно превышающей диаметр, или в виде несколько деформированных сферических зерен. Выбор формы и размера определяется компромиссом между стремлением снизить влияние внутридиффузионного торможения, снижающегося с уменьшением отношения объема зерна к его поверхности, и не превысить допустимую величину гидравлического сопротивления, возрастающего с уменьшением размера зерен и свободного объема между ними. Нетрудно убедиться, что оптимальный размер зерен отвечает протеканию каталитического процесса в переходной области (см. рис. 4). Если желаемый продукт может испытывать дальнейшие превращения, то оптимальный размер смещается к границе кинетической области. Гидравлическое сопротивление слоя катализатора, как следует из уравнения

$$\Delta P = \frac{f G^2 (1 - \varepsilon)^{3-n}}{r \cdot \Phi^{3-n} \varepsilon^3 \gamma} \quad (4)$$

при одинаковом размере зерен, определяемом отношением объема к поверхности, очень сильно зависит от доли свободного объема между зёрнами в слое. Здесь ΔP — гидравлическое сопротивление на единицу высоты слоя; G — весовая скорость реакционной смеси; γ — ее удельный вес; f — коэффициент сопротивления, зависящий от критерия Re в степени n ; Φ — фактор формы, наименьший для сферических гранул; r — приведенный радиус зерна.

В отношении доли свободного объема все указанные формы зерен малоэффективны. Для процессов при атмосферном давлении целесообразнее применять катализаторы в виде зерен со значительно увеличенным отношением наружной поверхности к объему и большим свободным объемом

между зернами. Этим условиям удовлетворяют кольца с тонкими стенками, свернутые тонкие стержни, особой формы лепестки и т. п. [11]. Еще эффективнее применение регулярной насадки катализатора в форме плоских или цилиндрических элементов, расположенных параллельно направлению потока реакционной смеси с большим свободным сечением. Такого рода блоки нашли применение в реакторах дожигания выхлопных газов транспорта, но несомненно идея правильного расположения элементов катализатора в реакционном объеме будет использована и в неподвижных каталитических реакторах.

Для каталитических процессов при повышенных давлениях, когда основное значение имеет интенсивность единицы объема реактора, целесообразно использовать плотную загрузку катализатора в форме сферических зерен.

Процессы в псевдооживленном слое катализатора или в исходящем потоке целесообразно осуществлять с мелкими сферическими зернами катализатора, полученными при распылительной сушке, отверждением в жидкостях мелких капель золя или механическим путем.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА ЗАДАННОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Методы приготовления активных катализаторов для различных процессов слишком разнообразны для возможности обобщенных рекомендаций по регулированию свойств. Ограничимся поэтому отдельными примерами, иллюстрирующими приемы и возможности вариации свойств катализаторов в процессе приготовления, сводящиеся в основном к изменению внутренней поверхности, пористой структуры, концентрации и распределения активного компонента.

Осаждение компонента катализатора из водных растворов. Одним из основных параметров, определяющих каталитическую активность, является развитие поверхности, т. е. высокая дисперсность активных компонентов катализатора. Наиболее распространенным способом диспергирования служит осаждение из водных растворов. Таким путем, в частности, получают гидроокисные соединения большинства элементов, используемые для приготовления катализаторов и носителей.

При увеличении pH среды путем добавления к раствору соли осадителя первой стадией процесса является образование гидроокиси, содержащей большие и меньшие количества основных или кислых солей. Продукты гидролиза подвергаются быстрой полимеризации и конденсации с образованием относительно устойчивых полимолекул, которые можно рассматривать как первичные элементы осадка. Интересным и важным фактом является независимость размера этих первичных частиц от пересыщения в процессе образования. Как показали в Институте катализа Дзисько и сотр. [17], размер первичных частиц для гидроокисей и мало-растворимых солей, образующихся при различных пересыщениях, приблизительно одинаков и составляет $40 \pm 10 \text{ \AA}$ (рис. 8). Этот размер определяет максимальную поверхность продукта, достигаемую если при последующих стадиях приготовления не произойдет их укрупнения.

Первичные частицы образуются, как правило, в условиях высоких пересыщений и сохраняют значительный избыток свободной энергии,

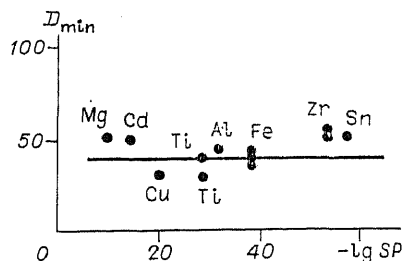


Рис. 8. Размер первичных частиц золя при осаждении гидроокисей в зависимости от растворимости.

делающий их способными к дальнейшим превращениям, а именно — кристаллизации и укрупнению.

По способности к кристаллизации гидроокиси можно разбить на три группы. К первой группе относятся аморфные практически не кристаллизующиеся гидроокиси, типичным представителем которых является силикагель. Гидроокиси магния, кадмия и двухвалентного олова, образующие вторую группу, кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удастся наблюдать лишь в особых условиях. В третью группу входят гидроокиси титана, циркония, железа, меди и алюминия, а также гидратированные окислы пятивалентной сурьмы и четырехвалентного олова. Кристаллизация аморфных соединений этой группы протекает сравнительно медленно, но часто сопровождается химическими и фазовыми превращениями.

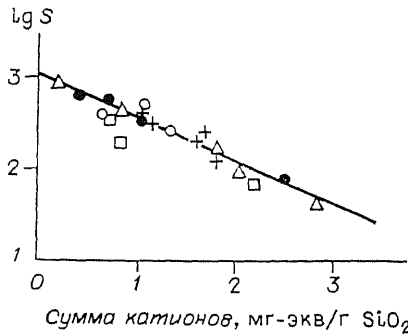
Укрупнение первичных частиц может происходить путем переконденсации, т. е. растворения более мелких частиц, обладающих повышенной растворимостью, и роста более крупных или в результате коалесценции — срастания частиц. Рассмотрим подробнее процесс укрупнения на примере формирования структуры силикагеля. Первичные частицы золя размером около 40 Å обычно защищены ионно-сольватной оболочкой, препятствующей их слиянию в более крупные. Для образования концентрированного и стабильного золя достаточно наличия 1—4 ионов натрия на 100 Å² поверхности первичных глобул. В таком золе возможна только переконденсация, приводящая к выравниванию размеров глобул за счет исчезновения более мелких. Коагуляция и переход в гель вызываются лишь внешними взаимодействиями глобул и не связаны со слиянием их ядер.

Защитное действие ионно-сольватной оболочки продолжается до конечной стадии сушки геля, когда в результате испарения воды под действием капиллярных сил происходит принудительное сближение глобул. Соприкосновение глобул приводит к образованию мест с мениском отрицательной кривизны и резко пониженной растворимостью кремниевой кислоты. В результате эти места быстро зарастают за счет перемещения кремниевой кислоты с более выпуклых частей поверхности глобул под действием оставшейся воды, ионов Na и повышенной температуры [18]. Варьируя воздействие этих факторов, можно изменить размер частиц, образующих структуру конечного силикагеля, а следовательно, и его поверхность. Так, влияние ионов натрия отвечает соотношению

$$\ln S = \ln S_0 - \beta[Na],$$

где S_0 — поверхность первичных частиц золя [19]. Как видно из рис. 9, снижая содержание натрия, можно значительно повысить поверхность силикагеля. В связи с этим следует отметить двойственное влияние ионов

Рис. 9. Уменьшение поверхности силикагеля в зависимости от содержания катиона Na.



натрия на поверхность силикагеля. В начальной стадии он повышает защитное действие гидратной оболочки и предотвращает слияние первичных глобул, в условиях же сушки после разрушения гидратных оболочек повышает растворимость кремниевой кислоты и ускоряет рост размеров глобул в результате их слияния.

Формирование пористой структуры ксерогеля определяется условиями сушки и взаимодействием первичных частиц в объеме гидрогеля. Схематично ход сушки можно представить кривыми рис. 10. В начале сушки уменьшение объема гидрогеля отвечает количеству удаляемой воды при отсутствии сопротивления сжатию (I стадия). В дальнейшем, при уменьшении расстояний между глобулами, возникают сжимающие капиллярные силы, которым противодействует сопротивление каркаса деформации, зависящее от скорости сушки и агрегации первичных частиц в форме цепочек или более сложных структур (II стадия). После удаления определенного количества воды сопротивление каркаса сжатию настолько возрастает, что капиллярные силы не могут его преодолеть и дальнейшая сушка приводит к удалению воды из внутренних полостей каркаса без значительного уменьшения его объема. В конце этой III стадии вода сохраняется лишь в местах контактов между глобулами, и в соответствии с этим ее протяженность совпадает с областью гистерезиса при адсорбции-десорбции воды. Последняя, IV стадия сушки отвечает испарению воды из мест контакта между глобулами.

Из изложенного можно заключить, что конечная пористость в основном определяется положением границы между II и III стадиями сушки, и ее можно менять, варьируя скорость сушки или изменяя характер связей в исходном гидрогеле. На рис. 11 показано увеличение пористости силикагеля с возрастанием скорости сушки для гидрогеля, подвергнутого длительной выдержке для упрочнения контактов между глобулами, по данным Фенелопова и Гаврилова [23].



Рис. 10. Стадии сушки и деформации ксерогелей: $dW/d\tau$ — скорость сушки, $\Delta l/l_0$ — относительная деформация, P/P_s — относительное давление пара, F — контакционная сила.

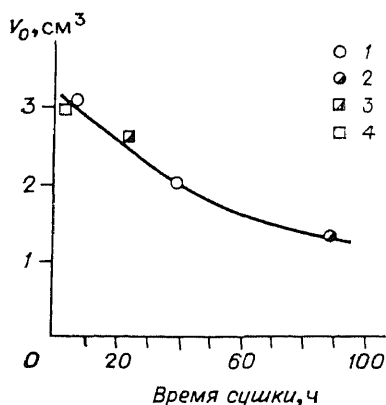


Рис. 11. Влияние скорости сушки на общую пористость, режим сушки. 1 — 20°C, ток сухого воздуха; 2 — то же, ток влажного воздуха; 3 — 20°C, вакуум; 4 — 150° С, сушильный шкаф.

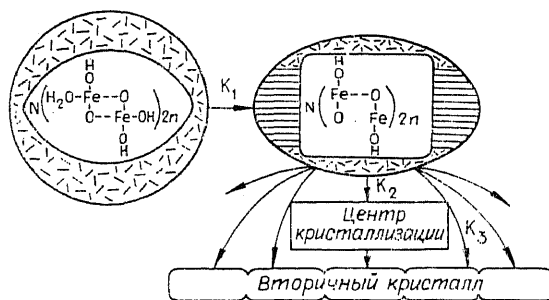


Рис. 12. Схема кристаллизации гидроокиси железа по Р. А. Буянову и О. П. Криворучко.

Увеличивая скорость сушки на II стадии и уменьшая ее на III стадии, можно получать силикагель с бидисперсной пористой структурой и желаемым распределением пор по размерам.

Рост размеров первичных частиц и прочность образуемых ими агрегатов определяют величину поверхности и пористую структуру и других гидроокисей. Кристаллизация обычно сильно снижает растворимость, и в этом случае процесс укрупнения протекает не через перекоденсацию, а путем присоединения к растущим кристаллам целых первичных частиц. Так, Буянов и Криворучко [21] нашли, что при осаждении гидроокиси железа первоначально образуются аморфные частицы размером около 40 Å. В дальнейшем они медленно кристаллизуются, после чего ориентированно присоединяются целыми частицами к растущим вторичным кристаллам (рис. 12). В результате образуются крупные кристаллические образования с разветвленной дендритной структурой.

Для многих гидроокисей изменение поверхности протекает более сложным путем вследствие химических и фазовых превращений. Так, при осаждении гидроокиси алюминия первоначально образуется аморфная модификация, содержащая значительное количество основных солей, что сильно уменьшает ее поверхность. По мере гидролиза основных солей кристаллизуется псевдобемит, что сопровождается ростом поверхности. При выдержке псевдобемита при низкой температуре с высоким pH он превращается в байерит, что приводит вновь к уменьшению поверхности.

Рассмотренные методы осаждения позволяют в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность получаемых катализаторов и носителей. В технологическом отношении они обладают, однако, серьезными недостатками, заключающимися в значительном расходе реактивов, большом количестве сточных вод. Поэтому для катализаторов и носителей, производимых в количестве нескольких тысяч тонн в год, целесообразно искать другие пути диспергирования — термические, механические или путем осуществления химических превращений в твердой фазе. Примером последнего может служить новый способ получения активной окиси алюминия [22]. Техническая гидроокись алюминия, представляющая собой гиббсит $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, в старых методах растворялась в

щелочи или кислоте и подвергалась переосаждению. В новом способе гибсит подвергается термическому разложению в контакте с теплоносителем. В результате термической обработки образуется весьма реакционноспособная аморфная гидроокись алюминия. Из полученной таким путем гидратированной гидроокиси на основе изложенных выше приемов регулирования поверхности и пористой структуры могут быть приготовлены адсорбенты и носители, оптимальные для различных целей.

Нанесение активного компонента на носитель. В этом случае оптимальная пористая структура достигается выбором сорта носителя. Задача приготовления катализатора заключается в определении и достижении оптимального распределения активного компонента по поверхности носителя. Равномерное распределение активного компонента по всей внутренней поверхности зерна носителя приводит к наложению диффузионного торможения и снижению степени использования поверхности катализатора. С этой точки зрения выгодно было бы поместить весь активный компонент в тонком наружном слое зерна носителя. Однако, как показано ранее, увеличение поверхностной концентрации приводит к уменьшению удельной поверхности нанесенного металла и, следовательно, активности единицы веса. При постоянной весовой концентрации активного компонента максимальная скорость реакции достигается при определенной глубине расположения активного компонента. В качестве примера на рис. 13 приведены результаты расчета для платины, нанесенной на окись алюминия, при протекании реакции первого порядка. Изменение поверхности платины учитывалось с помощью уравнения (3). Оптимальная глубина нанесения платины определяется в основном значением критерия Ψ (уравнение (2)), определяющим соотношение между скоростью реакции и скоростью диффузии. При малых значениях Ψ (до 5) целесообразно наносить платину равномерно по всей внутренней поверхности зерна. Эффект от увеличения концентрации платины в наружных слоях зерна начинает сказываться при $\Psi > 10$. Приготовление так называемых «корочковых» катализаторов, содержащих активный компонент вблизи наружной поверхности зерна, целесообразно только в условиях высокой скорости реакции. В случае бидисперсной структуры носителя при вычислении Ψ скорость реакции надо относить к поверхности крупных пор и коэффициент диффузии брать молекулярный, отвечающий движению реагента в транспортных порах.

Для распределения активного компонента внутри зерна при нанесении из раствора на пористый носитель очень важным фактором является адсорбция активного компонента, которую можно изменять путем использования его различных соединений. Так, например, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ платина прочно адсорбируется в форме H_2PtCl_6 и практически не адсорбируется в виде аммиачного комплекса $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. В случае силикагеля и большинства алюмосиликатов способность к адсорбции изменяется на противоположную.

Рассмотрим в качестве примера крайние случаи — отсутствие адсорбции и сильную адсорбцию наносимого компонента.

При отсутствии адсорбции активный компонент после пропитки зерна носителя равномерно распределен в объеме пор в виде раствора исходного вещества. Однако при последующем процессе сушки равномерность нарушается. В реальных, нерегулярных корпускулярных пористых структурах существует сложная система пор переменного сечения. При уменьшении объема раствора в результате испарения капиллярные силы вызывают перемещение жидкости, стремящееся выровнять

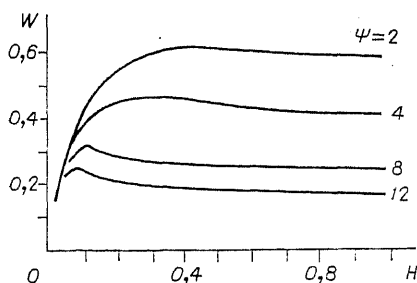


Рис. 13. Зависимость активности единицы объема катализатора от глубины пропитки активным компонентом. H — глубина пропитки от периферии к центру зерна.

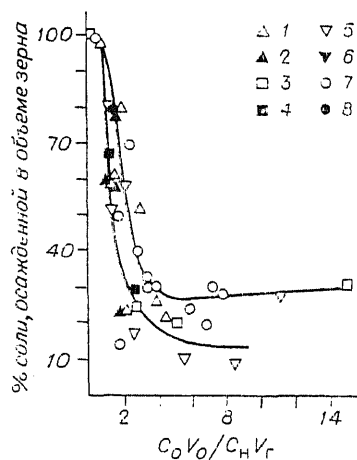


Рис. 14. Распределение солей в объеме и на внешней поверхности зерна катализатора, %.

1, 2 — Cs; 3, 4 — Pb; 5, 6 — K; 7, 8 — Na; 1, 3, 5, 7 — хлориды; 2, 4, 6, 8 — нитраты.

кривизну всех менисков. При этом раствор перемещается к местам наиболее интенсивного испарения, которыми являются выходящие наружу широкие поры, ограниченные более узкими. После того как концентрация растворенного вещества превысит величину, отвечающую насыщению (C_H), начнется кристаллизация в местах наиболее интенсивного испарения с выделением кристаллов активного компонента в основном вблизи наружной поверхности зерен. Подобный процесс кристаллизации будет продолжаться, пока внутри зерна не останутся только разединенные объемы тонких тупиковых пор в местах контактов между корпускулами. После этого, до полного испарения растворителя, кристаллизация активного компонента будет осуществляться без переноса раствора, и он сравнительно равномерно будет выделяться во всем объеме зерна катализатора. Нетрудно видеть, что критический объем жидкости, ниже которого она находится только в несоединенных между собой местах контакта, равен нижней границе области гистерезиса на адсорбционно-десорбционных кривых V_r и легко может быть определен в независимых экспериментах.

Количество активного компонента, выделяющегося во второй стадии кристаллизации в объеме зерна, равно $V_r C_H / V_0 C_0$, а выделяющееся на первой стадии преимущественно на наружной поверхности 1 — $V_r C_H / V_0 C_0$. Здесь V_0 — суммарный объем пор; C_0 — начальная концентрация активного компонента. При $V_r \leq V_0 C_0 / C_H$ все количество активного компонента выделяется в местах контакта корпускул носителя, т. е. приблизительно равномерно распределяется в объеме зерна. Если это количество недостаточно, то пропитку можно проводить многократно, переводя каждый раз осажденный активный компонент в нерастворимое соединение.

Выше предполагалось, что скорость перемещения раствора в порах обеспечивает достижение минимума свободной поверхностной энергии. При значительной вязкости раствора и большой скорости сушки возможны отклонения от равновесного распределения раствора, приводящие к более равномерному распределению активного компонента.

На рис. 14 приведены экспериментальные данные по распределению вещества внутри и на наружной поверхности зерна в зависимости от параметра $V_T C_H / V_0 C_0$.

В случае сильной адсорбции активного компонента на носителе глубина проникновения определяется адсорбционной емкостью носителя, так как скорость адсорбции, как правило, значительно превышает скорость диффузии. Равномерного распределения можно достичь, регулируя адсорбционную емкость до величины, отвечающей желаемому содержанию активного компонента в катализаторе. С этой целью можно предварительно обрабатывать носитель веществами, меняющими адсорбционную емкость, либо вводить в раствор активного компонента добавки, конкурирующие с ним в процессе адсорбции. В системе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$ конкурирующими добавками могут служить кислоты или кислые соли, в системе силикагель — $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ — избыток аммиака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение подтверждает высказанное вначале положение о значительном влиянии методов приготовления на свойства катализаторов постоянного химического состава. Если даже обеспечено образование желаемого каталитически активного соединения, свойства катализатора, в частности каталитическая активность единицы объема и селективность, могут быть изменены в широких пределах путем вариации внутренней поверхности и пористой структуры. Из основных кинетических закономерностей заданной каталитической реакции можно достаточно надежно определить оптимальные значения этих величин. Для некоторых методов приготовления катализаторов рассмотрены приемы достижения оптимальной пористой структуры, величины внутренней поверхности, распределения активного компонента по поверхности носителя и других характеристик. Разнообразие методов приготовления затрудняет обобщение этих приемов, но основные подходы могут быть использованы достаточно широко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М., 1955. — С. 5—28.
2. Boudart M. // J. Catal. — 1968. — V. 11, N 1. — P. 35—45.
3. Leidheiser H., Jr., Gwathmey A. F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1948. — V. 70. — P. 1200—1206.
4. Kahn D. R., Petersen E. E., Samorjai G. A. // J. Catal. — 1974. — V. 34. — P. 294—306.
5. Дзенько В. А. // Успехи химии. — 1974. — Т. 43, № 6. — С. 977—1005.
6. Максимов Н. Г., Ионе К. Г., Ануфриенко В. Ф. и др. // Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 217, № 1. — С. 135—138.
7. Кузнецова Л. И., Боресков Г. К., Юрьева Т. М. и др. // Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 216, № 6. — С. 1323—1326.
8. Попов Б. И., Абаулина Л. И., Кустова Г. Н. и др. // Докл. АН СССР. — 1975. — Т. 221, № 6. — С. 1359—1362.
9. Weisz P. B. // Adv. Catal. — 1962. — V. 13. — P. 137—190.
10. Ione K. G., Kuznetsov P. N., Echevskii G. V. // 3rd Intern. conf. on heterogeneous catalysis. Varna, 13—16 Oct. 1975. — Abstracts. — P. 126—127.
11. Боресков Г. К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. — Будапешт, 1972.

12. Боресков Г. К., Борисова М. С., Дзисько В. А.//Журн. физ. химии.— 1954.— Т. 28, № 6.— С. 1055—1066.
13. Andrews S. L. S., Mech M. I. Catalyst Handbook Welf Scientific Books.— L., 1979.— 120.
14. Боресков Г. К., Валькова Т. Г., Гагарина В. А., Левицкий Э. А.//Докл. АН СССР.— 1969.— Т. 189, № 5.— С. 1031—1034.
15. Зайдман Н. М.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 4.— С. 1012—1019.
16. Шукин Е. Д., Бессонов А. И., Паранский С. А. Механические испытания катализаторов п сорбентов.— М.: Наука, 1971.— 56 с.
17. Дзисько В. А., Вишнякова Г. П., Кефели Л. М. и др.//Кинетика и катализ.— 1970.— Т. 11, № 6.— С. 1545—1551.
18. Peg R. K.//Surf. Colloid Sci.— 1973.— V. 6.— P. 1—100.
19. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Гусева М. А.//Кинетика и катализ.— 1968.— Т. 9, № 5.— С. 1126—1133.
20. Фенелонов В. Б.//Кинетика и катализ.— 1975.— Т. 16, № 3.— С. 732—740.
21. Буянов Р. А., Криворучко О. П., Рыжак И. А.//Кинетика и катализ.— 1972.— Т. 13, № 2.— С. 470—478.
22. Некоторые катализаторы и каталитические процессы Института катализа СО АН СССР.— Новосибирск, 1975.
23. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю.//Кинетика и катализ.— 1977.— Т. 18, № 2.— С. 480—487.

V. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ВОПРОСЫ ОПТИМИЗАЦИИ

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНТАКТНЫХ АППАРАТОВ

[Сборник трудов Украинского научно-исследовательского
химического института треста «Укрхим».

Вып. I. Технология серной кислоты. — Одесса, 1935. — С. 88—96]

Способы расчета контактных аппаратов, как это ни странно, до последнего времени игнорировали соблюдение оптимальных условий для скорости процесса. Большое внимание уделялось вопросам механического расчета и теплового баланса, в то время как установление температурного режима ограничивалось соблюдением эмпирически задаваемой оптимальной температуры выхода из конвертера. Однако совершенно ясно, что основной задачей при конструировании и расчете контактных аппаратов является обеспечение максимальной скорости процесса, максимального использования контактного объема.

Конечно, одновременно необходимо учитывать и ряд добавочных требований, как, например: экономия тепла, материала, удобство обслуживания, ремонта и т. д. Но все же специфичным, ведущим в расчете контактных аппаратов, является требование максимальной скорости.

Соответственно этому основой для расчета контактных аппаратов должны служить кинетические уравнения соответствующих реакций.

К сожалению, приходится отметить некоторые отставания теории, не разработавшей еще полностью этих закономерностей даже для основных каталитических гетерогенных процессов. Но для тех процессов, где эти закономерности в основном выяснены, к их практическому использованию еще не приступали. Контактное окисление SO_2 находится сравнительно в благоприятном положении. Кинетике этого процесса посвящен ряд подробных исследований. Поэтому вполне своевременно попытаться подвести под расчет сернокислотных конвертеров рациональную физико-химическую основу.

Для решения задач максимального использования контактного объема необходимо учесть все факторы, влияющие на скорость реакции, выявить их оптимальное значение, обеспечивающее максимальную скорость, и создать конструкцию, позволяющую их осуществить.

Если отвлечься от факторов, обуславливающих каталитическую активность контактной массы, предполагая ее постоянной, характеризующейся известными коэффициентами, главными условиями, определяющими скорость процесса, являются: 1) температура, 2) давление, 3) состав газов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Основным фактором, регулирование которого нам наиболее доступно, является температура. Для экзотермической реакции окисления SO_2 влияние температуры будет двойственным: с одной стороны, увеличение

температуры будет благоприятным, благодаря увеличению констант скорости; с другой — вредным, вследствие уменьшения расстояния от состояния равновесия, так как для всех экзотермических процессов повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных компонентов.

В областях, удаленных от состояния равновесия, преобладающим будет первое — благоприятное влияние температур, но при приближении к равновесию преобладающим становится влияние смещения равновесия. Поэтому для каждой степени превращения должна существовать определенная оптимальная температура, соответствующая максимальной скорости реакции. Нагляднее это можно показать при рассмотрении уравнения для скорости реакции. В наилучшем согласии с экспериментальными данными находится формула, предложенная Тейлором и Ленером [1]:

$$-\frac{da}{dt} = K \frac{a - a_0}{C^{1/2}}, \quad (1)$$

где a — концентрация SO_2 ; a_0 — концентрация SO_2 в состоянии равновесия; C — концентрация SO_3 ; t — время.

Эта формула отличается от известного уравнения Еоденштейна и Финка [2] введением концентрации в состоянии равновесия, что позволяет пользоваться этим уравнением и при высоких температурах, для которых необходимо считаться со скоростью обратной реакции.

Из уравнения (1) следует, что скорость реакции пропорциональна той части концентрации SO_2 , которая может прореагировать до достижения состояния равновесия, не зависит от концентрации кислорода и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации SO_3 .

Для расчета удобнее ввести в эту формулу a_1 — начальную концентрацию SO_2 ; X — процент превращения и X_m — процент превращения в состоянии равновесия. Очевидно, $a = a_1(1 - X)$, $a_m = a_1(1 - X_m)$, $C = aX$, если пренебречь изменением объема.

Подставив эти значения в уравнение (1), получим

$$\frac{dX}{dt} = K \frac{X_m - X}{a_1^{1/2} X^{1/2}}, \quad (2)$$

при постоянной температуре скорость реакции будет, очевидно, непрерывно убывать с увеличением степени превращения.

Зависимость же от температуры при постоянной степени превращения определяется величинами K и X_m .

Зависимость K от температуры подчиняется общему уравнению для констант скорости, а именно:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

где E — кажущаяся энергия активации; R — газовая константа; T — абсолютная температура.

Для ванадиевых контактных масс [3] для температур выше 440°C кажущаяся энергия активации составляет около 20 000 кал и ниже 440°C — около 50 000 кал.

Теоретически возможное превращение изменяется с температурой по формуле

$$X_m = \frac{K}{K + \sqrt{\frac{100 - 0,5a_1X_m}{b - 0,5a_1X_m}}}, \quad (4)$$

где b — концентрация кислорода; K — константа равновесия, убывающая с температурой по формуле

$$\lg K = \frac{5186,5}{T} + 0,611 \lg T - 6,7497. \quad (5)$$

С повышением температуры будет, таким образом, увеличиваться константа скорости, но одновременно с этим уменьшится числитель в правой части уравнения для скорости реакции и тем больше, чем ближе состояние равновесия.

Таким образом, с изменением температуры скорость реакции должна пройти через максимум, различный для разных степеней превращения. Положение этого максимума видно из кривых рис. 1, составленного для пятипроцентного газа.

По оси абсцисс отложен \lg скорости реакции, по оси ординат — температура. Соединяя максимумы кривых, полученных для различных степеней превращения, находим оптимальную температурную кривую, согласно которой должна изменяться температура по высоте слоя контактной массы для обеспечения максимальной скорости процесса.

Часто встречающееся в литературе упоминание оптимальной температуры для процесса в целом, как видно из вышеизложенного, неверно: можно говорить лишь об оптимальной кривой изменения температуры, характерной для каждого процесса и катализатора.

Для максимального использования контактного объема необходимо начинать процесс при возможно более высокой температуре, постепенно снижая ее по мере течения реакции, согласно выведенной оптимальной температурной кривой.

Помимо выявления оптимальных температурных условий кинетическое уравнение можно также использовать для расчета необходимых количеств контактной массы для проведения определенных частей процесса. Для этого проинтегрируем уравнение (2):

$$t = \frac{a_1^{1/2}}{K} \left(X_m^{1/2} \ln \frac{X_m^{1/2} + X^{1/2}}{X_m^{1/2} - X^{1/2}} - 2X^{1/2} \right). \quad (6)$$

Это уравнение определяет необходимое время соприкосновения для достижения превращения X . Для удобства пользования его рационально изобразить графически на диаграмме: t, X .

Здесь контурные кривые — изотермы, получаемые для постоянных K_H и X_m , пунктирная кривая соответствует адиабатическому ходу процесса, начиная с температуры 420°C , штрихпунктирная кривая соответствует протеканию процесса по оптимальной температурной кривой (минимальное время соприкосновения).

Для целей расчета удобнее всего пользоваться диаграммой температура — превращение (рис. 3).

Здесь кривая ab соответствует равновесному превращению, определяемому по формуле (4).

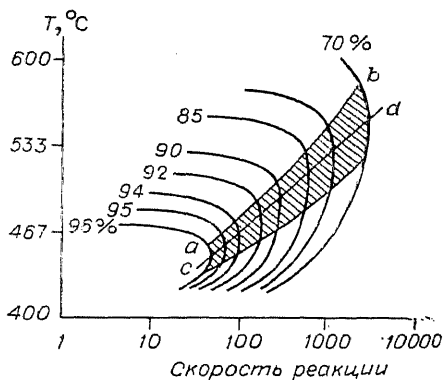


Рис. 1.

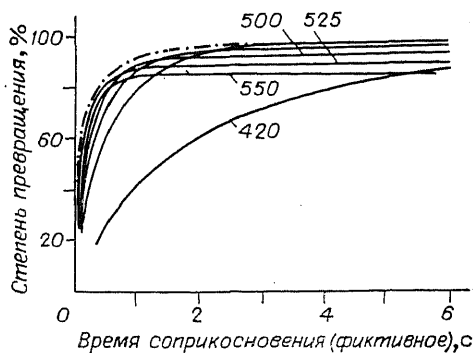


Рис. 2.

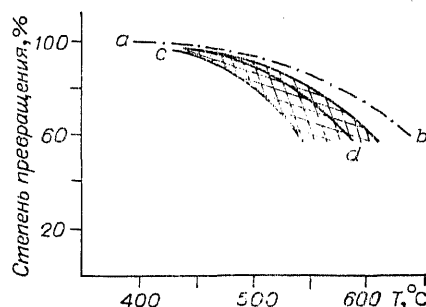


Рис. 3.

Кривая cd — оптимальная температурная кривая, соответствующая максимальным скоростям. Заштрихованная зона соответствует скоростям, равным 0,9—1 от максимальной. Изменение скорости нагляднее всего можно представить трехмерной диаграммой, взяв в качестве третьей оси скорость реакции. Тогда кривая cd соответствовала бы вершине хребта, быстро спадающего до нуля по направлению кривой ab и имеющего постоянное возрастание в направлении увеличивающихся температур и уменьшающихся превращений. Разрез по плоскости, перпендикулярной оси превращения, дает кривую (см. рис. 1).

Если пренебречь потерями тепла наружу, то изменение температуры с ходом реакции должно быть пропорциональным увеличению процента превращения, т. е. будет изображаться прямыми постоянного наклона.

Нетрудно убедиться, что тангенс угла наклона этих прямых определяется уравнением

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{640\,000\,ch}{g \cdot a_1},$$

где c — теплоемкость газа; g — молярная теплота реакции; h — отношение масштабов.

При конструировании контактных аппаратов надо стремиться проводить процесс в заштрихованной зоне максимальных скоростей.

В аппаратах с внутренним теплообменом надо поэтому рассчитывать поверхность теплообмена по количеству тепла, которое необходимо отнимать в процессе превращения от газа для перемещения по кривой.

В аппаратах полочного типа с промежуточным теплообменом такое плавное изменение температуры становится невозможным и заменяется попеременными процессами разогрева и охлаждения. Вместо непрерывной кривой мы получаем ломаную линию.

Задачи конструктора сводятся к распределению контактной массы и поясов промежуточного охлаждения таким образом, чтобы все прямые разогрева и охлаждения оставались внутри оптимальной зоны.

Начальная температура поступления газовой смеси определяется свойствами контактной массы и составляет обычно 380—420°C.

Поэтому первоначальным этапом будет саморазогрев газовой смеси до достижения верхней границы зоны оптимальных скоростей.

Отсчитав на диаграмме 3 соответствующий процент превращения,

нетрудно определить время соприкосновения, необходимое для проведения этого этапа по адиабатической кривой диаграммы 2.

Соответствующее количество контактной массы определится из уравнения

$$v = Vt,$$

где v — объем контактной массы; V — объем газовой смеси; t — фиктивное время соприкосновения.

Дальнейшее повышение температуры нерационально, так как сопровождается быстрым снижением скорости реакции. Поэтому следующим этапом должно быть охлаждение газа до достижения нижней границы оптимальной зоны. На диаграмме 3 этот процесс, очевидно, изобразится прямой, параллельной оси абсцисс. По необходимости для этого процесса охлаждения теплоотдаче рассчитывается высота и изоляция соответствующего охладительного пояса.

Следующим этапом вновь будет саморазогрев, который изобразится на диаграмме 3 прямой EF ; конец этого этапа определится достижением верхней границы оптимальной зоны.

Необходимое время соприкосновения отсчитывается по соответствующей изотерме диаграммы 2. Такое чередование процессов разогрева и охлаждения продолжается до достижения заданного превращения.

При построении описанных прямых на диаграмме 3 необходимо учитывать потери наружу через стенки поясов контактной массы. Для этого рассчитывается охлаждение газа вследствие этих потерь, и соответствующее число градусов откидывается влево от точек конца охлаждения предыдущего промежуточного пояса. Из полученной точки проводится прямая саморазогрева параллельно прямой EF .

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ

В отношении изменения концентрации мы сильно связаны условиями получения газовой смеси.

В условиях сжигания колчедана без подачи кислорода наши возможности ограничиваются лишь большим или меньшим разбавлением газа.

Как видно из уравнения (6), при постоянном превращении необходимое время соприкосновения увеличивается с повышением крепости газа. Следовательно, перерабатываемый объем газа уменьшается. Но, с другой стороны, при равном перерабатываемом объеме производительность растет прямо пропорционально концентрации.

Суммируя эти влияния, получим для зависимости производительности системы от концентрации следующее уравнение:

$$Q = \alpha \frac{a_1}{t} = \alpha \frac{a_1^{1/2} K}{X_m^{1/2} \ln \frac{X_m^{1/2} + X^{1/2}}{X_m^{1/2} - X^{1/2}} - 2X^{1/2}}. \quad (7)$$

С увеличением крепости газа увеличивается a_1 , но одновременно растёт и знаменатель в формуле (7) тем быстрее, чем ближе X к X_m , и величина производительности проходит через максимум.

Для обычных условий сжигания колчеданов изменение состава газовой смеси с разбавлением может быть выражено следующим образом:

Процент SO ₂	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Процент O ₂	17,8	16,3	14,8	13,2	11,71	10,1	8,7	7,1	5,6
Процент N ₂	80,2	80,7	81,2	81,8	82,38	82,9	83,3	83,9	84,4

Подставляя эти значения в формулы (4) и (7), можно вычислить в условных единицах изменение производительности с разбавлением.

Для $X = 0,94; 0,95; 0,96$ оптимальные концентрации соответственно составляют 8,4; 8,0; 7,4. Аналогично можно определить оптимальные концентрации и для случая другого сырья и обогащения кислородом.

По этому способу нами была рассчитана загрузка контактной массы котлов первой системы Константиновского химкомбината.

Совпадение расчетного и установленного эмпирически оптимального температурного режима оказалось вполне удовлетворительным.

Изложенные принципы расчета могут быть применены к другим экзотермическим процессам, как, например, синтез NH₃, конверсия CO и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor G. B., Lenher S. // Z. Phys. Chem. Bodenstein Festb. — 1931. — S. 30.
2. Bodenstein und Fink. // Z. Phys. Chem. — 1907. — Bd 60. — S. 46.
3. Борссков Г. К., Плигунов В. П. // Журн. прикл. химии. — 1933. — Т. 6, № 5. — С. 785—796.

2. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА И ВЕЩЕСТВА НА СКОРОСТЬ КОНТАКТНЫХ РЕАКЦИЙ

[Проблемы кинетики и катализа. Т. 6. Гетерогенный катализ: Труды Всесоюзной конференции по катализу. — М.; Л., 1949. — С. 404—425]

При изучении кинетики химических превращений обычно все внимание уделяется химической стороне дела и лишь в редких случаях учитывается влияние на скорость процесса чисто физических этапов перемещения реагирующих веществ и тепла внутри реакционного объема.

Такой подход вполне приемлем, пока объектом изучения являются сравнительно медленные реакции, при которых концентрации и температура успевают практически полностью выравниваться. Для быстрых же реакций, интерес к которым непрерывно возрастает в связи с общей интенсификацией технологических процессов, игнорирование физических этапов становится недопустимым.

Промышленные контактные реакции являются, как правило, реакциями быстрыми; время соприкосновения газа с катализатором измеряется во многих случаях десятими долями секунды, а иногда даже тысячными (окисление аммиака). Надо поэтому ожидать, что на работу промышленных катализаторов этапы переноса оказывают значительное влияние, быстро возрастающее по мере увеличения активности контактных масс. Учет скорости физических этапов контактного процесса необходим для правильного решения таких задач, как выбор линейной скоро-

сти газа, структуры и крупности зерен катализатора, определение диаметра труб для загрузки контактной массы, предельно допустимой интенсивности теплоотвода и ряда других.

Тем не менее технологи часто не учитывают в полной мере значение физических этапов контактных процессов. Еще чаще их игнорируют при лабораторном исследовании катализаторов. Между тем не исключено, что многие кинетические и иные аномалии, обнаруживаемые при лабораторных исследованиях и послужившие поводом для сложных теоретических построений, могут найти простое объяснение при правильном учете роли физических этапов.

При осуществлении контактных реакций посредством пропускания потока реакционных газов через слой зернистого катализатора химическое превращение сопровождается следующими физическими стадиями; перенос реагирующих веществ из газового потока между зернами к поверхности зерен катализатора и продуктов реакции в обратном направлении, диффузия реагирующих веществ и продуктов в порах зерен контактной массы, теплопереход внутри зерен, теплообмен между поверхностью зерен катализатора и газовым потоком и, наконец, при наличии внешнего теплоотвода или подогрева, перенос тепла внутри слоя контактной массы в направлении, нормальном к стенкам сосуда, содержащего катализатор. Если скорости этих физических этапов малы по сравнению со скоростью химического превращения, то возникает неравномерность концентраций и температур по сечению слоя катализатора, что, в свою очередь, будет влиять на выход полезного продукта, длительность службы катализатора и т. д.

Перечисленные выше процессы переноса можно разбить на три группы:

1) процессы обмена между газовым потоком в каналах, образуемых зернами контактной массы, и внешней поверхностью этих зерен; 2) процессы перемещения вещества и тепла внутри зерен контактной массы; 3) перенос тепла между зернами контактной массы в направлении, нормальном к поверхностям внутреннего теплообмена.

Ниже будут рассмотрены основные закономерности, управляющие процессами первых двух групп, и показано их значение на примере некоторых промышленных каталитических реакций.

ПРОЦЕССЫ ОБМЕНА МЕЖДУ ГАЗОВЫМ ПОТОКОМ И ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЗЕРЕН КАТАЛИЗАТОРА

а) Характер движения газа в промышленных контактных аппаратах

Перенос реагирующих веществ из газового потока к поверхности кусков катализатора зависит от характера движения газа в каналах, образуемых зернами контактной массы. При ламинарном движении он может осуществляться во всей толще потока только посредством диффузии. При турбулентном же движении, благодаря конвекционному перемешиванию во внутренней части потока, диффузионный перенос преобладает лишь в сравнительно тонкой пленке непосредственно у поверхности зерен. Характер движения, как известно, определяется величиной критерия Рейнольдса [2].

При движении по трубам критическое значение Re , соответствующее изменению характера движения, лежит вблизи 2300 (при больших Re

Таблица 1

Характеристика движения газа в промышленных контактных аппаратах

Процесс	Условия	$W_{\text{ф}}, \text{ м/с}$	$d_0, \text{ м}$	$\nu \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	m	Re
Окисление аммиака на окисножелезном контакте	7,5% NH_3 , 700°C	0,6	0,006	120	0,6	75
Окисление аммиака на кобальтовом контакте	10% NH_3 , 800°C	2,0	0,0025	140	0,5	72
Окисление сернистого газа	7% SO_2 , 11% O_2 , 500°C	0,8—1,4	0,003 0,006	80	0,5	60—230
Окисление нафталина	0,65% нафталина, 450°C	2,0	0,0033	65	0,5	200
Конверсия окиси углерода	10% CO , 24% H_2 , 13% CO_2 , 53% H_2O , 400°C	1,1	0,01	75	0,56	260
Синтез аммиака	75 атм, 500°C 30 атм, 470°C	0,05 0,17	0,005 0,005	0,28 0,56	0,53 0,5	1 900 3 040
Синтез метанола	33% CO , 67% H_2 , 250 атм, 360°C	0,9—1,0	0,006	0,67	0,57	18 580
Получение хлорвинила из ацетилена и HCl	47,5% C_2H_2 , 52,5% HCl , 150°C	0,044	0,002	14	0,57	15
Синтез толуола из бензола и метанола	80% C_6H_6 , 20% метанола, 35 атм, 350°C	0,03	0,042	0,23	0,55	3 420
Гидрирование фенола	1,2% фенола, 20 атм, 160°C	0,37	0,0035	4,6	0,5	560
Гидрирование среднего масла	0,7 м ³ масла на 1000 м ³ H_2 , 250 атм, 375°C	0,02	0,007	0,24	0,55	1 300
Гидрирование дипробутилена	0,12 м ³ дипробутилена на 1000 м ³ H_2 , 200 атм, 225°C	0,63	0,007	0,66	0,55	15 000
Гидрирование ацетилена	1% C_2H_2 , 30% C_2H_4 , 45% H_2O , 20% H_2 , 250°C	1,55	0,003	41	0,45	205
Гидрирование жирных кислот	11 кг кислоты на 1000 м ³ H_2 , 300 атм, 300°C	0,12	0,004	1,0	0,55	1 065
Гидрирование ацетальдегида	33 кг ацетальдегида на 1000 м ³ H_2 , 200°C	1,37	0,015	182	0,45	206
Дегидрирование изобутана	580°C, средняя степень дегидрирования 15%	3,2	0,0033	28,5	0,45	670

устойчиво турбулентное движение, при меньших — ламинарное). При движении же через слой зернистого материала, вследствие резких изменений направления и скорости, критическое значение Re много ниже. В этом легко убедиться, проследив зависимость гидравлического сопротивления от значения Re. В ламинарной области коэффициент гидравлического сопротивления обратно пропорционален Re в первой степени, а в турбулентной области — в степени 0,2—0,3. Обработка экспериментальных данных различных исследователей, проведенная Чильтоном и Коль-

борном [3], показала, что перелом на логарифмическом графике зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от Re лежит вблизи значения Re , равного 60. Переход ламинарного движения в турбулентное для насадок проявляется не так резко, как в случае пустых труб, а растягивается в сравнительно широком интервале значений Re . Особенно отчетливо это проявляется в результатах измерений скорости переноса вещества. Так, Гамсон, Тодес и Хауген [4], исследуя скорость испарения воды с поверхности носителей катализаторов, нашли, что переходная область лежит в интервале 40—350. При меньших значениях Re коэффициент массопередачи не зависит от Re (ламинарный режим), при $Re > 350$ пропорционален Re в степени 0,6 (турбулентный режим). Хурт [5] измерял скорость массопередачи для процессов испарения воды и нафталина. Он нашел, что для $Re > 200$ коэффициент массопередачи пропорционален Re в степени 0,75 (турбулентный режим). При значениях критерия Рейнольдса меньше 200 зависимость от Re уменьшается, однако сохраняется даже при $Re = 10$, т. е. и в этих условиях режим не вполне ламинарен.

В табл. 1 приведены значения Re для некоторых промышленных контактных процессов. В большинстве случаев движение газа имеет турбулентный характер, но в аппаратах, работающих при нормальном давлении, значение Re часто лежит на границе переходной области. Существование отметить, что при лабораторных испытаниях линейные скорости, как правило, в несколько раз меньше и условия движения могут соответствовать ламинарному режиму, что в случае быстрых реакций лишает возможности использовать лабораторные данные для технологических расчетов даже при равенстве объемных скоростей.

б) Разность концентраций реагирующих веществ в турбулентном ядре газового потока и у поверхности зерен катализатора

При протекании контактных реакций реагирующие вещества из газового потока в каналах между зернами катализатора перемещаются к поверхности зерен, а продукты реакции — в обратном направлении. Соответственно этому концентрации реагирующих веществ у поверхности зерен контакта будут ниже, чем в газовом потоке, а продуктов реакции — выше. Зная эти изменения концентраций и кинетическое уравнение реакции, можно рассчитать уменьшение скорости реакции, вызванное тормозящим влиянием этапов переноса к поверхности. Практически нет необходимости вычислять изменение концентраций всех участников реакции; можно ограничиться теми компонентами, входящими в кинетическое уравнение, относительное изменение концентраций которых значительно (см. табл. 1).

Если концентрации реагирующих веществ невелики и можно пренебречь потоком, нормальным к поверхности зерна (поток Стефана), то скорость переноса вещества будет определяться значением критерия

$$\frac{k_d R T}{D}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{ч}$; R — газовая постоянная, $\text{м}^3 \cdot \text{атм}/(\text{кг} \cdot \text{моль} \cdot \text{град})$; T — абсолютная температура; k — коэффициент массопередачи, $\text{кг} \cdot \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$, являющийся функцией критериев Re и диффузионного критерия Прандтля

$$Pr_D = 3600 \frac{v}{D}. \quad (2)$$

Вид функциональной зависимости может быть установлен на основе работ Кольборна [6] и упомянутых выше экспериментальных данных Гамсона, Тодеса и Хаугена [4] и Хурта [5].

Для последующих расчетов мы будем пользоваться уравнением, полученным обобщением указанных данных:

$$\frac{k d_k R T}{D} = 0,43 \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{1/3} \quad (3)$$

или

$$k = 5,2 \frac{D}{d_k T} \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{1/3}. \quad (4)$$

Обозначим через W скорость реакции, выраженную в кг-молях данного компонента и отнесенную к 1 м² внешней поверхности зерен катализатора и 1 ч (кг-моль/(м²·ч)), тогда

$$\frac{g_i}{S\tau} = W_i. \quad (5)$$

Исключая k из уравнения (4), находим

$$p_i - p_i' = \frac{0,49 W d_k T}{D} \text{Re}^{-0,7} \text{Pr}_D^{-1/3}. \quad (6)$$

Зная количество вещества, реагирующее на единице внешней поверхности зерен катализатора, можно при помощи уравнения (6) рассчитать изменение концентраций реагирующих веществ на поверхности, по сравнению с турбулентным ядром газового потока, и отсюда вычислить уменьшение общей скорости реакции, вызываемое задержкой подвода реагирующих веществ и отвода продуктов реакции. Уравнение (6) справедливо лишь для реакций, не усложняемых выходом в объем реакционных цепей. Для сложных реакций, заканчивающихся в объеме, применимо уравнение (11).

Значительно сложнее задача расчета скорости переноса для нескольких реагирующих веществ и продуктов реакции. Для практических целей, однако, достаточно приближенной оценки, достигаемой усреднением концентраций веществ, находящихся в избытке.

Для реакций первого порядка уменьшение суммарной скорости под влиянием процессов переноса не зависит от степени превращения. Скорость большинства контактных реакций, вследствие тормозящего влияния продуктов, снижается быстрее с ростом степени контактирования, чем для реакций первого порядка. В этом случае влияние процессов переноса будет сильнее сказываться на первых стадиях реакции.

В табл. 2 приведены результаты расчетов скорости массопередачи и влияния ее на суммарную скорость реакции для некоторых промышленных контактных реакций. Эти данные не претендуют на большую точность, так как во многих случаях неизвестны кинетические уравнения. Кроме того, для процессов под давлением приходилось экстраполировать зависимость (4) в сторону очень больших значений Re , и не вполне надежны значения коэффициентов диффузии. Тем не менее полученные результаты достаточны для общей характеристики значения этапов переноса вещества к внешней поверхности зерен контакта для рассмотренных реакций.

Лишь для немногих очень быстрых реакций концентрация реагирующих веществ у поверхности зерен резко отличается от концентрации в объеме, и скорость реакции приближается к скорости переноса реагирую-

Т а б л и ц а 2

Влияние процессов переноса из газового потока на скорость превращения и перегрев поверхности катализатора

Процесс*	Скорость реакции, г-моль/(м ² ·ч)	Разность парциальных давлений в ядре потока и у поверхности катализатора, атм·10 ⁴	Уменьшение скорости реакции, %	Перегрев внешней поверхности зерен катализатора в начальной стадии**, °C
Окисление аммиака на платиновых сетках (10% NH ₃)	2000	230	99 ***	780 (теоретический разогрев)
То же, на смеси кобальта	370	190	90	490
То же, на окисножелезном контакте	6,3	8	3,5	2
Окисление сернистого газа:				
$x = 0,1$	54	57	47	13
$x = 0,7$	18	17	15	3,5
$x = 0,95$	0,8	0,9	2,5	0,1
То же, для смеси с кислородом:				
$x = 0,1$ (62% SO ₂ , 38% O ₂)	250	400	42	92
Окисление нафталина	0,5	0,5	2,5	4
Конверсия окиси углерода:				
$x = 0,5$	35	32	5	2,5****
$x = 0,9$	4,4	4	1,6	0,3
Синтез аммиака				
750 атм	220	6000	1,5	1,8
300 атм	80	630	0,5	0,5
Синтез метанола:	53	180	0,4	—
Получение хлорвинила	1,2	0,6	0,01	—
Получение толуола	3,4	77	0,31	—
Гидрирование фенола	3	9	2,6	0,4
Гидрирование диизобутилена	133	820	8,5	1,3
Гидрирование ацетилена	7,6	4	3	—
Гидрирование жирных кислот	2	55	6	—
Гидрирование ацетальдегида	3,4	3	8,6	—
Дегидрирование изобутана	22	18	2	—

* Условия те же, что и в табл. 1.

** Там, где не указана степень контактирования, разогрев приведен средний в первых 5% слоя массы.

*** Вычисленный по скорости массопередачи перепад давления даже превышает на 20% среднее логарифмическое парциальное давление NH₃. Хурт [5] нашел, что он больше на 60%, и заключил отсюда, что реакции переходит в объем. Точность расчета массопередачи недостаточна для подобного заключения. Против него говорит и наблюдаемый разогрев поверхности катализатора по сравнению с газом.

**** В первом по ходу газа слое катализатора разогрев достигает 7°.

щих веществ. В частности, как показал впервые Темкин, это имеет место при окислении аммиака на платиновых сетках. Для большинства же контактных процессов уменьшение концентрации у поверхности зерен катализатора невелико. Для реакции окисления сернистого газа на ванадиевых катализаторах приведены данные для отдельных стадий. Оказывается, что при общем незначительном влиянии процессов переноса к внешней поверхности они очень сильно сказываются на первых стадиях. Вероят-

но, и для ряда других контактных процессов, скорость которых тормозится продуктами реакции, этапы переноса могут оказаться лимитирующими на первых стадиях контактирования.

в) Кинетика контактных реакций, ограничиваемых скоростью массопередачи к внешней поверхности зерен

Для контактных процессов, скорость которых определяется в основном скоростью массопередачи, справедливы своеобразные кинетические закономерности.

Подставив значение k из уравнения (4) в общее выражение для скорости массопередачи, получим следующее выражение для количества вещества, реагирующего в единице объема катализатора:

$$\frac{dg}{dv} = \frac{5,2DS(p-p'')}{d_k T} \text{Re}^{0,7} \text{Pr}_D^{0,33} \quad (\text{кг-моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})). \quad (7)$$

Здесь $S = \frac{4(1-m)}{d_0}$ — внешняя поверхность зерен в единице объема катализатора. Тогда

$$\frac{dg}{dv} = \frac{20,8D(1-m) \cdot (p-p'')}{d_0^2 T} \text{Re}^{0,7} \text{Pr}_D^{0,33} = \quad (8)$$

$$= \frac{320D^{0,67} W_\Phi^{0,7} (1-m)^{0,3}}{T v^{0,37} d_0^{1,3}} (p-p''). \quad (9)$$

Здесь p — парциальное давление в турбулентном ядре потока компонента, перенос которого определяет суммарную скорость процесса, а p'' — равновесное парциальное давление этого компонента. Для необратимых реакций $p'' = 0$. Изменение коэффициента во второй части уравнения связано с тем, что в критерий Pr коэффициент диффузии D входит в $\text{м}^2/\text{с}$.

В случае применимости закона идеальных газов

$$g = \frac{Vp}{RT}, \quad (10)$$

и уравнение (9) можно преобразовать к виду

$$-\frac{dp}{dv} = \frac{1,72D(1-m)m_0(p-p'')}{d_0 V} \text{Re}^{0,7} \text{Pr}_D^{0,33}. \quad (11)$$

Принимая приближенно свойства газа постоянными вдоль слоя контакта, находим после интегрирования

$$\tau_\Phi = \frac{3600v}{V} = \frac{4820d_0^2}{n_0 D (1-m)} \lg \frac{p_n - p''}{p_k - p''} \text{Re}^{-0,7} \text{Pr}_D^{-0,33} = \quad (12)$$

$$= 315 \frac{d_0^{1,3} v^{0,37}}{W_\Phi^{0,7} (1-m)^{0,3} D^{0,67}} \lg \frac{p_n - p''}{p_k - p''}. \quad (13)$$

Здесь τ_Φ — фиктивное время соприкосновения газа с катализатором, с; p_n — начальное и p_k — конечное парциальное давление компонента, перенос которого определяет общую скорость реакции; V — объемная скорость, ч^{-1} .

Как видно из уравнения (9), скорость реакции возрастает с увеличением линейной скорости газа и уменьшением приведенного диаметра зерен. При использовании этих факторов для интенсификации контактного

процесса необходимо, однако, учитывать одновременное увеличение гидравлического сопротивления. Коэффициент гидравлического сопротивления обратно пропорционален приведенному диаметру зерен в степени $1,2-1,4$, т. е. меняется так же, как и скорость реакции. Поэтому при уменьшении крупности катализатора при постоянной скорости газа гидравлическое сопротивление слоя остается неизменным, так как увеличение коэффициента гидравлического сопротивления компенсируется снижением необходимой высоты слоя. Для процессов, скорость которых определяется скоростью массопередачи к внешней поверхности зерен, целесообразно применять катализатор в форме возможно более мелких кусков. Ограничением является лишь условие равномерного распределения газа по сечению тонкого слоя контакта.

Увеличение линейной скорости газа ограничивается предельно допустимой величиной гидравлического сопротивления.

Для реакций, лимитируемых массопередачей, характерна слабая зависимость скорости от температуры; скорость возрастает приблизительно пропорционально первой степени абсолютной температуры. При снижении температуры эта зависимость сохраняется, однако, лишь до тех пор, пока скорость собственно химического превращения остается больше скорости массопередачи.

г) Перегрев внешней поверхности зерен катализатора

Совершенно аналогично перепаду концентраций может быть рассчитана разность температур поверхности катализатора и газового потока в каналах между зернами катализатора. Определяемым критерием в этом случае будет критерий Нуссельта $Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda}$, а определяющими Re и $Pr = \frac{3600 \nu}{a}$. Здесь α — коэффициент теплоотдачи от поверхности катализатора к газовому потоку, $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{г})$; λ — коэффициент теплопроводности газа, $\text{ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{г})$; $a = \frac{\lambda}{c_0}$ — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{ч}$; c_0 — объемная теплоемкость газа, $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{г})$.

Усредняя экспериментальные данные Гамсон, Тодеса и Хаугена [4] и Хурта [5], находим аналогично уравнению (4):

$$\frac{\alpha d_h}{\lambda} = 0,43 Re^{0,7} Pr^{1/3}. \quad (14)$$

Общее количество тепла, отводимое от поверхности катализатора, в 1 м^3 объема контакта:

$$q = \alpha S \tau (t_k - t_r), \quad (15)$$

где t_k — температура внешней поверхности зерен катализатора; t_r — температура газа, омывающего зерна.

При стационарном режиме

$$q = q_0 W S \tau, \quad (16)$$

где q_0 — молярная теплота реакции в $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{моль})$. Исключив из уравнений (14)–(16) α и q , находим

$$t_k - t_r = \frac{q_0 W d_0 Re^{-0,7} Pr^{-1/3} m}{0,43 \lambda (1 - m)}. \quad (17)$$

Уравнение (17) справедливо лишь в тех случаях, когда все стадии каталитической реакции осуществляются на поверхности катализатора.

Комбинируя его с уравнением (6), получим

$$t_k - t_r = \frac{q_0 (p - p') D \text{Pr}^{-1/3}}{0,43\lambda_0,19T \text{Pr}_D^{-1/3}} = \frac{q_0 (p - p')}{RTc_0} \left(\frac{D}{a}\right)^{2/3}. \quad (18)$$

Если реакция протекает без изменения объема и без теплоотвода,

$$t_k = t_0 + \frac{q_0 (p_n - p)}{RTc_0}$$

где t_0 — начальная температура газа; p_n — начальное парциальное давление реагирующего компонента.

Подставив в уравнение (18), находим

$$t_k = t_0 + \frac{q_0}{RTc_0} \left[(p_n - p) + (p - p') \left(\frac{D}{a}\right)^{2/3} \right]. \quad (19)$$

Для быстрых реакций, скорость которых определяется диффузией к внешней поверхности зерен, $p' = p''$, и при $D/a \approx 1$ температура контакта постоянна по слою и равна теоретической температуре разогрева. В некоторых случаях ($D/a > 1$) температура поверхности катализатора может даже превышать теоретическую температуру.

Франк-Каменецкий [8] показал, что для сильно экзотермических реакций с высокой энергией активации процесс неустойчив в определенном интервале температур поверхности катализатора. При постепенном повышении температуры газа, начиная с низких температур, при которых скорость реакции очень мала, разность температур катализатора и газа вначале возрастает медленно, а затем при достижении определенных критических условий (температура воспламенения), сразу достигает предельного значения, определяемого уравнением (19) при $p' = p''$. Аналогично, при снижении температуры, начиная с высокой, превышающей температуру зажигания, разность температур поверхности катализатора и газа вначале мало меняется, а при приближении к определенным критическим условиям (температура затухания) резко падает.

Практическое значение перегрева поверхности зерен катализатора по сравнению с газовым потоком определяется его влиянием на очень важный технологический параметр контактного процесса — минимально допустимую температуру входа газа в контактную массу. Так, разогрев поверхности платиновых сеток при окислении аммиака до температур, близких к теоретической температуре горения, позволяет после начального разогрева подавать в аппаратах холодную реакционную смесь.

Как видно из последнего столбца табл. 2, в большинстве случаев перегрев поверхности невелик, но для ряда реакций, тормозящихся продуктами, на первых стадиях он составляет заметную величину, существенно сказывающуюся на минимально допустимой температуре входа. В связи с этим надо указать на возможность получения заниженных значений минимальных температур входа при лабораторных испытаниях, проводимых обычно при линейных скоростях, в несколько раз меньших производственных. Пока скорость реакции определяется одной внешней диффузией, перегрев поверхности контакта не зависит от Re , а значит, и от линейной скорости. Однако при повышении Re для каждой реакции обязательно наступают условия, когда на общую скорость процесса начинает влиять скорость собственно химического превращения (p' становится заметно больше p''). Дальнейшее повышение линейной скорости приводит к

резкому уменьшению перегрева поверхности катализатора и соответствующему росту минимальной температуры входа. Определение минимальной температуры входа газа в контактную массу должно обязательно производиться при значениях Re , точно соответствующих производственным условиям.

Перегрев поверхности зерен катализатора очень важен также и с точки зрения возможности термической порчи. В частности, это существенно при регенерации некоторых катализаторов для органических реакций посредством выжигания отложившегося на них кокса. В случае крупнопористых катализаторов, на которых горение кокса протекает с большой скоростью, температура поверхности контакта может приближаться к теоретической (для воздуха $\sim 2100^\circ$), причем этот перегрев поверхности, происходящий в тонком слое контакта, трудно обнаружить обычными способами температурного контроля.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ВНУТРИ ЗЕРЕН КОНТАКТНОЙ МАССЫ

Большинство катализаторов состоит из зерен с развитой внутренней поверхностью, в отдельных случаях в десятки тысяч раз превышающей внешнюю поверхность, непосредственно омываемую газовым потоком.

Неудивительно поэтому, что скорость переноса реагирующих веществ внутри пор, пронизывающих зерна контакта, оказывает существенное влияние на протекание большинства контактных процессов. К сожалению, мы не располагаем пока данными о структуре большинства промышленных катализаторов. Опубликованные в последнее время исследования структуры не сопоставляются с каталитической активностью, а иногда даже совсем не указываются состав катализатора [9] и область его применения. Подробно исследованы катализаторы синтеза аммиака. По данным Эмметта и Брунауэра [10], поверхность железного катализатора, промотированного окисями алюминия и калия, составляет $6,5 \cdot 10^4$ см²/см³, что в случае однородной структуры соответствует диаметру капилляров около 10^{-5} см. Внутренняя поверхность силикагелей достигает $5 \cdot 10^6$ см²/см³, и преобладающий диаметр пор лежит в интервале 10^{-8} — 10^{-7} см. Некоторые сорта содержат также значительное число крупных пор. Того же порядка размер пор алюмо- и феррогелей. Внутренняя поверхность активированных углей достигает $8 \cdot 10^6$ см²/г при радиусе капилляров 10^{-7} см и меньше.

Перенос реагирующих веществ и продуктов реакции внутри зерен может осуществляться только посредством диффузии. Если диаметр пор превышает среднюю длину свободного пробега молекул (для атмосферного давления около 10^{-5} см, при давлении 300 атм — 10^{-7} см), в них происходит нормальная диффузия, подчиняющаяся уравнению (5). В более тонких капиллярах коэффициент диффузии снижается, меняясь прямо пропорционально диаметру капилляра (кнудсеновская диффузия). Кроме того, возможна и двумерная диффузия адсорбированных молекул вдоль стенок пор (фольмеровская диффузия). По мнению Дамкелера [11] и Жуховицкого [12], в условиях физической адсорбции газов пористыми сорбентами скорость фольмеровской диффузии значительно превышает скорость кнудсеновской. Этот вывод не может быть распространен, однако, на каталитические процессы, протекающие в подавляющем большинстве случаев при высоких температурах, когда адсорбция обуславливается

силами химической связи и характеризуется высокими значениями как теплоты, так и энергии активации. В этих условиях и процесс перемещения адсорбированного вещества вдоль поверхности должен требовать значительной энергии активации. Тизелиус [16], исследуя поверхностную миграцию адсорбированной воды и аммиака в кристаллах цеолитов, нашел, что энергия активации поверхностной диффузии составляет от 40 до 90 % теплоты адсорбции. Если значение энергии активации перемещения вдоль поверхности достигает 10 ккал, что вполне вероятно для большинства контактных реакций, то скорость поверхностного перемещения даже для самых тонких пор (10^{-7} см) будет меньше скорости объемной диффузии. Серьезным препятствием для перемещения вдоль поверхности является также и значительная энергетическая неоднородность поверхности промышленных катализаторов. Поэтому в последующих расчетах мы не принимали во внимание возможность поверхностной диффузии.

а) Степень использования внутренней поверхности промышленных контактных масс

Рассмотрим контактную газовую реакцию первого порядка, протекающую внутри круглого капилляра радиуса r (рис. 1). Обозначим через c_n (кг-моль/м³) концентрацию реагирующего вещества в начале капилляра и через c — на расстоянии l от входа. На участке капилляра длиной dl реагирует

$$k_1 c 2\pi r dl \text{ (кг-моль/ч)}$$

и приносится в результате диффузии

$$D \pi r^2 \frac{d^2 c}{dl^2} dl \text{ (кг-моль/ч)}.$$

В условиях стационарности

$$k_1 c 2\pi r dl = D \pi r^2 \frac{d^2 c}{dl^2} dl, \text{ или } \frac{2k_1 c}{rD} = \frac{d^2 c}{dl^2}. \quad (20)$$

Здесь k_1 — константа скорости контактной реакции первого порядка (м/ч).

Обозначим

$$\frac{2k_1}{rD} = A_1^2 \text{ (м}^{-2}\text{)}. \quad (21)$$

В общем случае капилляра некруглого сечения

$$A_1^2 = \frac{k_1}{\rho D},$$

где $\rho = \frac{\varphi}{\sigma}$ — гидравлический радиус, м; φ — площадь сечения капилляра, м²; σ — периметр сечения капилляра, м.

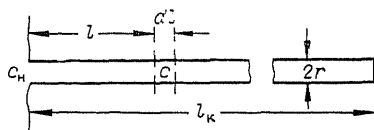


Рис. 1. Схема диффузии реагента внутри зерна катализатора.

Общее решение уравнения (20):

$$c = \alpha_1 e^{A_1 l} + \alpha_2 e^{-A_1 l},$$

где α_1 и α_2 — постоянные интегрирования.

Из граничных условий $c = c_n$ при $l = 0$ и $\frac{dc}{dl} = 0$ при $l = l_n$, где l_n — полная длина капилляра, находим

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{c_n e^{-2A_1 l_n}}{1 + e^{-2A_1 l_n}}; \quad \alpha_2 = \frac{c_n}{1 + e^{-2A_1 l_n}}; \\ c &= \frac{c_n}{1 + e^{-2A_1 l_n}} (e^{-2A_1 l_n} e^{A_1 l_n} + e^{-A_1 l}). \end{aligned} \quad (22)$$

При больших значениях $A_1 l_n$ (быстрая реакция и крупные зерна контакта) концентрацию реагирующего вещества в конце капилляра можно принять равной нулю. Тогда

$$c = c_n e^{-A_1 l}. \quad (22a)$$

Глубина капилляров, соответствующая уменьшению концентрации, а следовательно, и скорости реакции в n раз, равна

$$\ln = \frac{2,303 \lg n}{A_1}. \quad (23)$$

Из выведенных уравнений видно, что падение концентрации реагирующего вещества по мере углубления внутрь зерна и соответственно степень использования внутренней поверхности катализатора определяются значением безразмерного параметра

$$A_1 l = \sqrt{\frac{k_1}{\rho D}} l.$$

Как показал Тиле [13], для контактных реакций второго порядка падение концентраций по длине капилляра определяется параметром

$$A_2 l = \sqrt{\frac{k_2 c_n l}{\rho D}}.$$

где k_2 — константа скорости контактной реакции второго порядка ($\text{м}^4/(\text{кг} \cdot \text{моль} \cdot \text{ч})$). Если скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующего вещества и обратно пропорциональна концентрации продукта, то изменение скорости с глубиной концентраций реагентов определяется параметром [14]:

$$A_0 l = \sqrt{\frac{k_0}{\rho D c_n}} l.$$

Важно отметить, что во все эти выражения константа скорости реакции и радиус капилляра входят в виде отношения. Для решения вопроса о степени использования внутренней поверхности зерен катализатора нет необходимости в знании каждой из этих величин в отдельности. Достаточно знать значение определяющего параметра $A_i l$, которое легко может быть вычислено из экспериментальных данных, исходя из количества ве-

щества, реагирующего на единице наружной поверхности зерен катализатора.

Так, для реакции первого порядка количество вещества, реагирующее в единицу времени в одном бесконечно длинном капилляре:

$$G = \int_0^{\infty} 2\pi r k_1 c_n e^{-A_1 l} dl = \frac{2\pi r k_1 c_n}{A_1}.$$

Исключив k_1 при помощи соотношения (21), находим

$$A_1 = \frac{G}{\pi r^2 D c_n} = \frac{G_0}{D c_n}. \quad (24)$$

Здесь $G_0 = \frac{G}{\pi r^2}$ — количество вещества, реагирующее в единицу времени на единице сечения капилляра. Эта величина, очевидно, равна количеству реагирующего вещества, отнесенному к единице наружной поверхности зерен, деленному на пористость катализатора. Таким образом, зная суммарную скорость реакции, крупность зерен и общую пористость контакта, можно вычислить величину A и при ее помощи рассчитать падение скорости реакции внутри зерна.

Для капилляра конечной длины

$$A_1 = \frac{G_0}{D c_n} \operatorname{cth} A_1 l_k. \quad (25)$$

Концентрация в конце капилляра

$$C_k = C_n \operatorname{Sh} A_1 l_k.$$

Степень использования внутренней поверхности

$$\xi = \frac{\int_0^{c_k} \bar{c} dl}{c_k l_k} = \frac{\operatorname{th} A_1 l_n}{A_1 l_k}, \quad (26)$$

где \bar{c} — средняя концентрация реагирующего вещества по длине капилляра.

Для обратимой реакции первого порядка, тормозящейся продуктом,

$$A_0 = \frac{G_0}{\sqrt{2} D c_n x_p \sqrt{\ln \frac{y_k}{y_0} + y_0 - y_k}}$$

и

$$l_k = \frac{1}{\sqrt{2} A_0} \int_{y_0}^{y_k} \frac{dy}{\sqrt{\ln \frac{y_k}{y_0} + y - y_k}}.$$

Здесь $y = \frac{x}{x_p}$ — относительная степень контактирования; x — степень контактирования; x_p — равновесная степень контактирования; y_k — относительная степень контактирования в конце капилляра; y_0 — относительная степень контактирования в устье капилляра.

Совместное решение этих уравнений при заданных G_0 и l_K позволяет определять A_0 и y_K .

При отсутствии перепада концентраций внутри зерна количество вещества, реагирующего на единицу сечения поры, равнялось бы

$$G'_0 = \frac{2k\pi r}{\pi r^2} \frac{1-y_0}{y_0} = Dc_{\text{нр}} A_0^2 l_K \frac{1-y_0}{y_0}.$$

Степень использования внутренней поверхности

$$\xi = \frac{G_0}{G'_0} = \frac{1}{Al_K} \sqrt{2} \frac{y_0}{1-y_0} \sqrt{\ln \frac{y_K}{y_0} + y_0 - y_K}.$$

Совершенно аналогично можно оценить использование внутренней поверхности и для реакций других порядков. В табл. 3 приведены результаты подсчетов степени использования внутренней поверхности для некоторых промышленных реакций. Диффузия внутрь пор во всех случаях заметно сказывается на общей скорости процесса, однако степень ис-

Таблица 3

Степень использования внутренней поверхности катализатора

Процесс	G_0 , кг-моль (м ² ·ч)	A , м ⁻¹	l_K , м	Степень превращения в конце капилляра	Относительная скорость	Степень использования внутренней по- верхности	Разность температур в центре зерна и на внешней по- верхности, °C
Окисление аммиака на окиснокобальтовом катализаторе	0,75	47 000	0,0008	—	10 ⁻¹⁶	1,5	4,6
Окисление нафталина на ванадиевом катализаторе	0,001	600	0,0012	—	0,79	86	2,8
Гидрирование фенола на никелевом катализаторе	0,006	1 150	0,001	—	0,55	72	2,3
Гидролиз хлорбензола на тонкопористом силикагеле	0,001	1 200	0,0008	—	0,65	78	—
Окисление сернистого газа							
460°C, $x = 0,1$, $y = 0,2$	0,09	510	0,0015	0,55	0,20	33,5	4,4
575°C, $x = 0,7$, $y = 0,9$	0,03	1 630	0,0015	0,98	0,18	26,6	1,0
455°C, $x = 0,95$, $y = 0,975$	0,0013	460	0,0015	0,98	0,79	90	0,26
Конверсия окиси углерода: 450°C, $x = 0,5$, $y_0 = 0,56$	0,087	210	0,0035	0,69	0,57	68	3,6
Синтез аммиака:							
$x = 0,2$, 300 атм, 470°C	0,26	200	0,002	0,51	0,70	81	3,7
$y = 0,42$, 750 атм, 500°C	0,7	285	0,002	0,5	0,45	60	6,1
$y_0 = 0,31$							
Синтез метанола: 360°C, 250 атм, $x = 0,05$	0,16	82	0,002	0,14	0,32	45	—

пользования внутренней поверхности для большинства рассмотренных реакций довольно высока.

Кинетика реакций на пористых катализаторах рассмотрена в известной работе Зельдовича [15], показавшего, что с изменением скорости реакции меняется степень использования внутренней поверхности (глубина работающего слоя), в результате чего наблюдаемые энергия активации и кинетические коэффициенты оказываются в два раза меньше действительных.

Эта закономерность справедлива лишь в определенном интервале значений скорости реакций; при малых скоростях, когда становится существенной скорость реакции в глубине зерна, наблюдаемая кинетика приближается к действительной кинетике химического превращения, при больших скоростях реакции на процесс начинает влиять перенос вещества к внешней поверхности зерен.

Чтобы установить, какой области отвечает кинетика промышленных контактных процессов, рассмотрим относительное влияние внутренней и внешней диффузий. Для реакции первого порядка, комбинируя уравнения (11) и (25), находим

$$ADc_n m \operatorname{th} Al_n = D(p - p') \frac{Re^{0,7} Pr^{1/3}}{g_0/gd_0 T}. \quad (27)$$

Здесь m — пористость зерен катализатора.

Введем среднюю длину капилляров $l_k = \beta d_0$; для округлых зерен величина β равна от 0,2 до 0,35.

Выразив c_n через p' , получим

$$A_1 l_k \operatorname{th} A_1 l_k = 0,43 \frac{Re^{0,7} Pr^{1/3} \beta}{m} \frac{(p - p')}{p'} = B \frac{1 - \eta}{\eta}. \quad (28)$$

Величина $\eta = p'/p$ характеризует изменение скорости процесса под влиянием этапов переноса к внешней поверхности. При помощи уравнения (26) эту величину можно связать со степенью использования внутренней поверхности ξ :

$$(A_1 l_k)^2 \xi = B \cdot \frac{1 - \eta}{\eta}. \quad (29)$$

Коэффициент B зависит главным образом от Re , так как остальные входящие в него величины меняются в сравнительно узких пределах. Как видно из данных табл. 1, для промышленных контактных процессов, протекающих при нормальном давлении, величина B порядка 10. При высоких давлениях контактные процессы осуществляются при больших значениях критерия Рейнольдса и соответственно выше (порядка 100) величина коэффициента B .

Повышенное значение коэффициента B возможно и при нормальном давлении в случае тонкопористых контактов ($2r < 10^{-5}$ см), когда внутри пор осуществляется кнудсеновская диффузия, и коэффициент диффузии, стоящий в левой части уравнения (27), меньше коэффициента нормальной диффузии в правой части. На рис. 2 изображена зависимость η от ξ для $B = 10$ (кривая 1) и $B = 100$ (кривая 2).

Полученные кривые показывают, что торможение под влиянием диффузии внутри пор начинает проявляться раньше (при меньших значениях Al_k), чем торможение, связанное с внешней диффузией. Однако снижение скорости реакции внутри пор, достаточное для справедливости кинетических соотношений Зельдовича (ξ порядка 0,5), для реакций, осуществ-

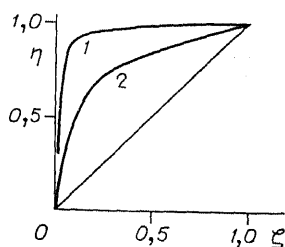


Рис. 2. Относительное влияние внутренней и внешней диффузии на скорость.

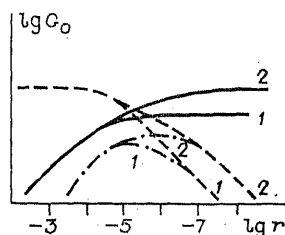


Рис. 3. Оптимальная крупность пор носителей катализаторов. 1 — при атмосферном давлении; 2 — при высоком давлении (> 300 ат).

вляемых при нормальном давлении (кривая 1), сопровождается уже заметным торможением под влиянием внешней диффузии. Таким образом, для большинства промышленных контактных процессов при нормальном давлении кинетика Зельдовича не осуществляется в чистом виде; с увеличением скорости реакции при повышении температуры наблюдаемая энергия активации снижается непрерывно, не задерживаясь на половинном значении. Лишь для тонкопористых контактов и для реакций при высоких давлениях (кривая 2) существует конечный интервал скоростей реакции, в котором справедливы соотношения Зельдовича. Этот вывод применим и к контактным реакциям других порядков.

Соотношение (28) может быть использовано и для решения вопроса о значении внутренней структуры катализаторов для протекания быстрых контактных процессов в условиях преобладающего влияния внешней диффузии ($\eta \approx 0,1$). Согласно уравнению (28), в этом случае $Al_k \approx 100$. Изменение скорости в 10 раз будет происходить на глубине 0,023 средней длины капилляра — это большая величина, и работающая внутренняя поверхность и в этом случае значительно превосходит внешнюю поверхность зерен катализатора. Так, например, при окислении аммиака на окиснокобальтовом катализаторе работающая внутренняя поверхность в 500 раз превосходит внешнюю поверхность зерен. Внутренняя структура зерен катализатора имеет, следовательно, существенное значение и для быстрых реакций. В условиях, когда протекание этих реакций регулируется внешней диффузией, внутренняя структура не влияет на скорость, но определяет те граничные значения скоростей газового потока и температуры, при которых возможно протекание процесса во внешней диффузионной области. Этим объясняется увеличение допустимой нагрузки на платиновые сетки в процессе окисления аммиака после разрыхления внешней поверхности.

Структура зерен катализатора может сказываться не только на величине скорости реакции, но, во многих случаях, и на направлении ее течения. Как уже указывалось, в глубине зерен концентрация продуктов может быть значительно выше, чем в газовом потоке. Если продукт реакции может испытывать дальнейшие нежелательные превращения, как это часто имеет место при органическом катализе, то они, очевидно, с наибольшей скоростью будут осуществляться в области высоких концентраций продукта, т. е. в глубине зерен. В результате, при проведении подобных реакций на тонкопористых контактах выход полезного продукта может оказаться значительно ниже, чем в равных условиях на крупнопористых.

В табл. 3 приведены данные о степени использования внутренней поверхности некоторых промышленных катализаторов.

б) Оптимальный размер пор

Рассмотрим сначала однородные контакты, в которых активный компонент равномерно распределен во всей массе катализатора. В этом случае константа скорости, отнесенная к единице внутренней поверхности, может быть принята постоянной независимо от величины внутренней поверхности.

Для медленных реакций, при которых не обнаруживается заметного различия концентраций в глубине зерен и у периферии ($A_1 l_k < 0,5$), скорость реакции прямо пропорциональна общей внутренней поверхности и при постоянной пористости меняется обратно пропорционально радиусу капилляров:

$$G_0 \sim r^{-1}.$$

Поэтому для малоактивных катализаторов, пока соблюдается соотношение $A_1 l_k < 0,5$, выгодна возможно более тонкопористая структура. Предел определяется лишь геометрической возможностью встречного движения реагирующих молекул и продукта в капиллярах и лежит вблизи 10^{-7} см.

Для реакций, характеризующихся более высоким значением параметров $A_1 l_k$, в глубине зерен катализатора скорость реакции снижается, и внутренняя поверхность не используется полностью. Если в глубине зерен скорость делается исчезающе малой, то, согласно уравнениям (24) и (22a):

$$G_0 \sim r^{-0,5}, \quad (30)$$

т. е. и в этом случае рационально применение возможно более тонких капилляров, хотя выигрыш в скорости оказывается несколько меньшим.

Соотношение (30) справедливо, однако, лишь в области нормальной диффузии. Если размер капилляра становится меньше средней длины свободного пробега, то коэффициент диффузии начинает меняться прямо пропорционально радиусу капилляра, и количество реагирующего вещества при постоянной общей пористости перестает зависеть от размера капилляров.

Таким образом, для реакций средней скорости активность катализатора возрастает с уменьшением размера пор обратно пропорционально корню квадратному из радиуса капилляра вплоть до размера, равного средней длине свободного пробега, после чего остается независимой от размера пор. При атмосферном давлении средняя длина свободного пробега порядка 10^{-5} см, и уменьшение диаметра пор ниже этого предела не дает положительного эффекта. С ростом давления длина свободного пробега уменьшается (при 300 атм она составляет около 10^{-7} см), и становится выгодным применение более тонкопористых катализаторов.

До сих пор мы предполагали, что зерна катализатора содержат поры только одного размера. Для катализаторов средней активности более выгодной оказывается неоднородная структура зерен — наличие наряду с короткими тонкими капиллярами длинных крупных пор, играющих роль коридоров, подводящих реагирующие вещества к устьям тонких капилляров. Диаметр коридоров должен быть достаточно большим, чтобы в них могла осуществляться нормальная диффузия, боковые же капилляры желательно иметь возможно более тонкими, чтобы при малой длине обеспечить высокое развитие внутренней поверхности. Указанная структура

облегчает проникновение реагентов в более глубокие части зерен катализатора, и благодаря этому — общее увеличение скорости реакции в 10—100 раз по сравнению с наиболее выгодной однородной структурой. При высоких давлениях, когда даже в самых тонких капиллярах (10^{-7} см) происходит нормальная диффузия, наличие крупных пор не дает положительного эффекта.

В случае катализаторов на носителях, при постоянной объемной концентрации активного компонента, с изменением внутренней структуры будет меняться поверхностная концентрация, а стало быть, и константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности. Естественно предположить, что при малых поверхностных концентрациях активного компонента каталитическая активность единицы поверхности растет прямо пропорционально поверхностной концентрации, т. е. при постоянной объемной концентрации прямо пропорционально радиусу пор. При высоких же поверхностных концентрациях надо ожидать более медленного увеличения константы скорости. На рис. 3 контурная кривая изображает изменение количества реагирующего вещества в зависимости от радиуса пор при постоянной поверхностной активности, а пунктирная кривая — при постоянной объемной концентрации активного компонента, предполагая, что константа скорости меняется прямо пропорционально поверхностной концентрации. В действительности, вследствие более медленного роста констант скорости наблюдается падение количества реагирующего вещества в области крупных капилляров (высокие поверхностные концентрации) и образуется кривая с резко выраженным максимумом (штрихпунктир).

Оптимум крупности пор, соответствующий этому максимуму, может несколько смещаться в зависимости от объемной концентрации и активности, но в основном должен лежать вблизи критического размера капилляров, равного средней длине свободного пробега. Соответственно этому при высоких давлениях оказывается выгодной более тонкопористая структура (кривая 2, рис. 3). Для процессов при нормальном давлении выгодно применять носители неоднородной структуры, состоящие из крупных длинных коридоров, к стенкам которых примыкают короткие тонкие капилляры.

в) Оптимальная крупность зерен катализаторов

Крупность зерен контактной массы влияет, с одной стороны, на активность единицы объема и, следовательно, на необходимое количество катализатора, а с другой — на гидравлическое сопротивление, оказываемое газовому потоку слоем контактной массы.

Для очень мелких зерен, когда параметр $Al_k = A\beta d_0$ мал и используется вся внутренняя поверхность, активность катализатора не зависит от крупности зерен. Гидравлическое сопротивление слоя катализатора меняется в этих условиях обратно пропорционально среднему поперечнику зерен в степени 1,2—1,3 [17]. Наоборот, при больших значениях параметра $A\beta d_0$ реакция осуществляется в тонком поверхностном слое, и активность катализатора пропорциональна внешней поверхности зерен и, следовательно, обратно пропорциональна среднему поперечнику; гидравлическое же сопротивление в этой области почти не зависит от размера зерен, так как снижение коэффициента гидравлического сопротивления, с ростом поперечника зерен, почти полностью компенсируется увеличением высоты слоя вследствие снижения активности единицы объема контакта. Очевидно, что минимум суммарных расходов на контактную

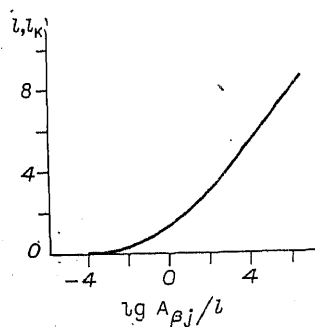


Рис. 4. Оптимальная крупность зерен катализатора для реакции первого порядка.

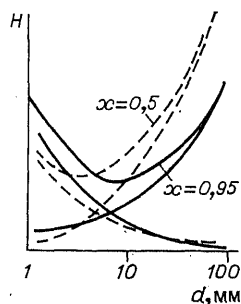


Рис. 5. Оптимальная крупность зерен ванадиевого сернокислотного катализатора.

массу и на проталкивание через нее газа достигается при определенном промежуточном значении параметра $A\beta d_0$, которое и определяет оптимальное значение среднего поперечника зерен d_0 .

Оптимальная крупность зерен зависит, таким образом, помимо величины $A\beta d_0$, связанной с внутренней структурой, также и от соотношения стоимости проталкивания газа через массу j и стоимости катализатора i .

Для реакции первого порядка

$$1/4 (e^{2A\beta d_0} - e^{-2A\beta d_0}) - A\beta d_0 = \frac{A\beta}{i} j. \quad (31)$$

Эта зависимость представлена графически на рис. 4. Изменение отношения стоимостей в несколько раз только незначительно меняет величину оптимального поперечника, что объясняет малые колебания размера зерен промышленных катализаторов для различных контактных процессов.

В более сложных случаях, например при торможении продуктом реакции, оптимальная крупность зерен зависит от степени контактирования. На рис. 5 показано графическое определение оптимальной крупности зерен ванадиевого сернокислотного катализатора для начальной и конечной стадий контактирования.

г) Перегрев внутренней части зерен

Тепло, выделяющееся в результате экзотермической реакции внутри зерен, переносится наружу как за счет теплопроводности газа в порах, так и за счет теплопроводности самого катализатора. Благодаря тому, что теплопроводность твердой части катализатора значительно превышает теплопроводность газа, отвод тепла из зерен осуществляется с большой скоростью, и, даже при значительном падении концентрации реагирующего вещества внутри зерна, разность температур между центральной и периферийной частями остается небольшой.

Введем величину эффективной теплопроводности зерен контактной массы λ_3 , отнесенную к единице сечения капилляров, но учитывающую теплопроводность и по твердой части катализатора.

Очевидно, что между разностью парциальных давлений реагирующего вещества и разностью температур в центре и на периферии существует простая связь

$$\frac{q_0 D}{RT\lambda_3} (p' - p_v) = t'' - t'. \quad (32)$$

Здесь t' — температура на внешней поверхности зерна катализатора; t'' — температура в центре зерна; p_y — парциальное давление реагирующего вещества в центре зерна.

При проведении реакции без теплоотвода теоретический разогрев при полном превращении

$$\Delta t = \frac{q_0 p_0}{RTc_0}.$$

Подставив это выражение в уравнение (32), находим

$$t'' - t' = \Delta t \cdot \frac{p' - p_y}{p_0} \frac{D}{a_3}, \quad (33)$$

где $a_3 = \frac{\lambda_3}{c_0}$ — эффективная температуропроводность.

Благодаря высокому значению величины λ_3 значение $\frac{D}{a_3}$ обычно меньше 0,1, и перегрев внутри зерен значительно меньше теоретического разогрева даже при $p' - p_y$, близких к p_0 .

Уравнение (33) применимо и для расчета снижения температуры в середине зерна при эндотермических реакциях.

Перепад концентраций внутри зерна с увеличением скорости реакции проходит через максимум, отвечающий области справедливости кинетики Зельдовича ($p' - p_y = p_0$). Соответственно этому и перегрев внутри зерна достигает в этой области максимального постоянного значения. Изменение скорости реакции в пределах области Зельдовича меняет лишь распределение температур внутри зерна при постоянной общей разности температур центра и периферии.

Поскольку область Зельдовича не реализуется при проведении большинства промышленных контактных процессов, действительные перегревы значительно меньше максимальных. В последнем столбце табл. 3 приведены перегревы внутри зерен для ряда промышленных контактных реакций. Обычно они настолько малы, что могут не приниматься во внимание.

ВЫВОДЫ

1. Влияние процессов переноса реагирующих веществ и тепла на протекание каталитических реакций может быть количественно оценено, исходя из общей скорости реакции, отнесенной к единице наружной поверхности зерен, кинетического уравнения и пористости катализатора. При помощи изложенного метода исследовано значение процессов переноса для ряда промышленных контактных реакций.

2. При нормальном давлении промышленные контактные процессы осуществляются при значениях критерия Рейнольдса порядка сотен (большой частью около 200), т. е. в турбулентной области, но вблизи переходного значения. Лишь для небольшого числа очень быстрых реакций перенос реагирующих веществ к внешней поверхности зерен контакта определяет суммарную скорость процесса. В этих случаях разность температур поверхности контакта и газового потока на начальных стадиях приближается к величине теоретического разогрева. Для реакций, тормозящихся продуктом, перенос к внешней поверхности сказывается лишь на первых стадиях и не влияет существенно на общую интенсивность процес-

са. Однако разность температур поверхности контакта и газового потока достигает для этих реакций на первых стадиях заметной величины, что сказывается на важном технологическом параметре — минимально допустимой температуре входа газа в контактную массу. При высоких давлениях промышленные каталитические реакции осуществляются при значениях критерия Рейнольдса порядка тысяч и даже десятков тысяч, и соответственно этому процессы переноса к внешней поверхности протекают с большой скоростью. Для рассмотренных процессов (синтез аммиака, метанола, ряд реакций гидрирования) не обнаружено заметного влияния процессов переноса к внешней поверхности зерен контакта на суммарную скорость.

3. Скорость переноса реагирующих веществ к внутренней поверхности зерен контакта существенно сказывается на течении большинства промышленных контактных процессов. В середине зерен катализатора скорость реакции значительно, иногда в несколько раз, ниже, чем на внешней поверхности.

Процессы переноса внутри зерен сказываются на общей скорости раньше, чем процессы переноса из газового потока к внешней поверхности зерен.

Если скоростью реакции в глубине зерен можно пренебречь по сравнению со скоростью на внешней поверхности, то наблюдаемая кинетика подчиняется закономерностям Зельдовича. Однако в большинстве случаев скорость переноса к внешней поверхности начинает сказываться на суммарной скорости раньше, чем достигаются условия, при которых можно пренебречь скоростью в центре зерна, и кинетика Зельдовича не реализуется в чистом виде.

Только в случае тонкопористых контактов, при которых перенос осуществляется в области кнудсеновской диффузии, и для процессов при высоких давлениях существует конечный интервал суммарных скоростей процесса, внутри которого справедлива кинетика Зельдовича.

Перенос тепла внутри зерен катализатора происходит с большой скоростью вследствие сравнительно высокой теплопроводности твердого вещества контакта. Разность температур в центре зерна и на внешней поверхности обычно не превышает нескольких градусов.

4. Величина внутренней поверхности зерен контактной массы оказывает существенное влияние на ее активность. Посредством подбора оптимальной внутренней структуры можно изготовить активные контактные массы из материалов, характеризующихся умеренной активностью, отнесенной к единице поверхности. Однако простое увеличение внутренней поверхности не всегда приводит к росту активности, а иногда может сопровождаться снижением выхода полезного продукта. Каждому контактно-му процессу отвечает определенная оптимальная внутренняя структура, зависящая от условий его проведения и скорости реакции.

Для медленных контактных реакций, пока скорость внутри зерна заметно не отличается от скорости на внешней поверхности, выгодна наиболее тонкопористая структура. Минимальный диаметр пор определяется возможностью встречной диффузии реагирующих веществ и продуктов и лежит вблизи 10^{-7} см.

Для реакций средней скорости, при которых в глубине зерна скорость заметно ниже, чем на внешней поверхности, но перенос к внешней поверхности еще не оказывает решающего влияния на суммарную скорость, из однородных структур наиболее выгодна состоящая из капилляров диаметром, равным средней длине свободного пробега, т. е. около 10^{-5} см при

атмосферном давлении и соответственно меньше при высоких давлениях (при 300 атм около 10^{-7} см).

Еще больший эффект для реакций, протекающих при нормальном давлении, дает неоднородная структура, состоящая из длинных, крупных пор диаметром около 10^{-5} см, к стенкам которых примыкают короткие, тонкие капилляры. Наличие крупных пор, в которых перенос вещества осуществляется посредством нормальной диффузии, обеспечивает проникновение реагирующих веществ в более глубокие части зерен катализатора и, благодаря этому увеличение скорости реакции в 10—100 раз по сравнению с наиболее выгодной однородной структурой. При высоких давлениях, когда даже в самых тонких капиллярах происходит нормальная диффузия, наличие крупных пор не дает положительного эффекта, и оптимальной является однородная, тонкопористая структура.

Для быстрых реакций, скорость которых определяется переносом к внешней поверхности зерен, оптимальными оказываются те же структуры, что и для реакций средней скорости, но достаточно, чтобы они распространялись на небольшую глубину, так как структура центральной части зерна не влияет на общую скорость процесса. Крупность зерен целесообразно брать минимальную, но обеспечивающую равномерное распределение газа по всей площади тонкого слоя контакта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Damkeller G.//Der Chemie-Ingenieur.— Bd 3.— S. 359.
2. Жаворонков Н. М. Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах.— М., 1944.
3. Chilton T., Colburn A.//Ind. Eng. Chem.— 1934.— V. 23.— P. 913.
4. Gamson B., Thodes G., Hougen O.//Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.— 1943.— V. 39.— P. 1.
5. Hurt D.//Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.— 1943.— V. 35.— P. 522.
6. Chilton T. H., Colburn A. P.//Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.— 1934.— V. 26.— P. 1183.
7. Scherwood. Absorption and Extraction. 1936.
8. Франк-Каменецкий Д. А.//Журн. техн. физ.— 1939.— Т. 9.— С. 1457; Докл. АН СССР.— 1938.— Т. 18.— С. 411.
9. Ries H., Van Nordstrand//Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.— 1945.— V. 37.— P. 311.
10. Emmett P., Brunauer S.//J. Amer. Chem. Soc.— 1937.— V. 59.— P. 1553.
11. Damkeller G.//Z. Phys. Chem.— 1935.— Bd A174.— S. 221.
12. Жуховицкий А. А., Забежинский Я. Л., Тихонов А. Н.//Журн. физ. химии.— 1945.— Т. 19.— С. 253.
13. Thiele E. W.//Ind. Eng. Chem.— 1939.— V. 31.— P. 916.
14. Боресков Г. К. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1946.
15. Зельдович Я. Б.//Журн. физ. химии.— 1939.— Т. 13.— С. 163.
16. Tiselius A.//J. Phys. Chem.— 1936.— V. 40.— P. 223; Z. Phys. Chem.— 1935.— Bd A174.— S. 40.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ КОНТАКТНОГО СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОЦЕССА

[Хим. пром-сть.— 1955.— № 4.— С. 10—17]

Каталитическое окисление двуокиси серы является основной, ведущей операцией контактного производства серной кислоты, в значительной степени определяющей требования, предъявляемые к остальным процессам —

очистке и осушке газа, компрессии его для транспортировки через систему и другим. Увеличение производительности контактных установок зависит от возможности повышения скорости контактирования. Настоящая статья посвящена анализу этой возможности на основе данных о кинетике реакции окисления двуокиси серы.

СВОЙСТВА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Производительность контактного узла прямо пропорциональна объему газа, проходящего через контактный аппарат, начальной концентрации двуокиси серы и конечной степени контактирования.

При заданных сечении контактного аппарата, начальной концентрации двуокиси серы и конечной степени контактирования объем перерабатываемого газа определяется активностью катализатора и величиной его гидравлического сопротивления.

В сернокислотной промышленности в настоящее время применяются исключительно ванадиевые катализаторы. Каталитически активным компонентом этих катализаторов является сульфованадат ($K_2O \cdot SO_3 \cdot V_2O_5$) или дисульфованадат калия ($K_2O \cdot 2SO_3 \cdot V_2O_5$), распределенный по поверхности силикатного носителя. Окисление двуокиси серы осуществляется в результате промежуточного поверхностного химического взаимодействия с катализатором, отдающим свой кислород. Убыль кислорода в катализаторе пополняется путем связывания молекулярного кислорода из газовой фазы.

Удельная каталитическая активность ванадиевых катализаторов, отнесенная к единице поверхности активного компонента, ниже удельной активности платины примерно в 40—50 раз. По активности же единицы объема ванадиевые катализаторы превосходят платиновые контактные массы, в которых поверхность платины не может быть сделана достаточно большой при допустимых затратах этого металла.

Современные промышленные ванадиевые катализаторы в условиях оптимального температурного режима позволяют достигать степени превращения, равной 96% при продолжительности соприкосновения 2,5 с и 98% — при 4,5 с.

При малой степени контактирования и низких температурах (ниже 460°) химический состав ванадиевых катализаторов меняется: сульфованадаты переходят в сульфат ванадила. Этот переход сопровождается резким снижением каталитической активности. Вследствие этого минимальная допустимая температура поступления газа на ванадиевый катализатор (температура зажигания) выше, чем при платиновых катализаторах, и в производственных условиях для 7%-ного газа обжига колчедана составляет около 440° . Температура зажигания повышается с уменьшением концентрации кислорода и мало зависит от концентрации двуокиси серы.

При высоких степенях превращения понижение температуры не приводит к резкому снижению активности и изменение константы скорости отвечает значению энергии активации 23 000 кал/моль. Благодаря этому, применяя достаточное количество ванадиевого катализатора и снижая температуру в соответствии с требованием оптимального температурного режима, можно достигнуть сколь угодно полного превращения двуокиси серы в трехокись.

При температуре выше 600°C происходит необратимое снижение активности ванадиевых катализаторов, связанное, по-видимому, с превращением каталитически активных сульфованадатов щелочных металлов в неактивные ванадики-ванадаты. Перегревы могут поэтому существенно снизить срок службы ванадиевых катализаторов.

Безусловно, целесообразно продолжать поиски новых катализаторов окисления сернистого газа, обладающих повышенной удельной активностью. Однако и на основе активного компонента современных ванадиевых катализаторов можно повысить активность единицы объема путем увеличения работающей внутренней поверхности.

Внутренняя поверхность применяемых в настоящее время ванадиевых катализаторов составляет около 10 м²/г, или 7 м²/мл. Это очень большая величина, в десятки тысяч раз превышающая наружную поверхность зерен, но она далека от предела. Внутренняя поверхность многих катализаторов для других реакций достигает десятков и даже сотен квадратных метров в 1 мл.

В связи с этим интересно подчеркнуть, что в случае гетерогенного катализа поверхность раздела фаз в десятки тысяч раз больше поверхности раздела при многих других процессах химической технологии, осуществляемых в гетерогенных системах — абсорбции, дистилляции и т. п.

При попытках увеличить внутреннюю поверхность ванадиевых катализаторов нужно иметь в виду и фактор использования внутренней поверхности — доступность ее для реагирующих газов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ И ОПТИМАЛЬНАЯ ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Скорость процессов гетерогенного катализа может существенно зависеть от скорости переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора. Если поток реакционной смеси проходит через слой пористых зерен катализатора, то следует учитывать два типа процессов переноса: 1) перенос реагирующих веществ из газового потока к внешней поверхности зерен катализатора и продуктов реакции в обратном направлении (внешняя диффузия) и 2) перенос реагирующих веществ и продуктов внутри зерен катализатора (внутренняя диффузия).

Интересно оценить, в какой мере эти процессы переноса влияют на скорость каталитического окисления двуокиси серы. Расчет показывает, что процесс внешней диффузии происходит в условиях промышленных контактных аппаратов достаточно быстро и не оказывает большого влияния на скорость окисления. Результаты расчетов для разных стадий контактирования приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Влияние процесса переноса к наружной поверхности зерен на скорость окисления SO₂ на ванадиевом катализаторе

Стадия контактирования	Средняя температура, °C	Средняя степень контактирования, %	Уменьшение скорости под влиянием внешней диффузии, %	Стадия контактирования	Средняя температура, °C	Средняя степень контактирования, %	Уменьшение скорости под влиянием внешней диффузии, %
1-я	530	50	8,5	3-я	465	93	1,2
2-я	480	82	2,0	4-я	435	96,5	0,6

Лишь для первой стадии, на долю которой приходится очень малая доля всего объема контактной массы (около 10%), имеет место едва заметное влияние внешней диффузии.

Поэтому попытки интенсифицировать процесс контактирования путем увеличения линейной скорости и турбулентности газового потока в слое катализатора с целью повышения скорости переноса к наружной поверхности зерен не могут привести к успеху.

Значительно большее влияние на скорость окисления оказывает диффузионный перенос внутри пористых зерен ванадиевых катализаторов. Степень использования внутренней поверхности ванадиевого катализатора при крупности зерен 5 мм для средних стадий контактирования составляет всего около 50%. Она существенно зависит от пористой структуры катализатора — общей пористости и распределения пор по крупности.

При попытках увеличения работающей поверхности ванадиевых катализаторов не следует стремиться к увеличению числа тонких пор. В свежем катализаторе, не обработанном сернистым газом, число тонких пор диаметром меньше 10^{-5} см очень велико и соответственно велика и внутренняя поверхность. Однако после обработки сернистым газом эти тонкие поры заполняются пиросульфатом калия и становятся недоступными для реагирующих газов. Наличие в носителе тонких пор поэтому только вредно, так как при их заполнении бесполезно затрачивается часть активного компонента катализатора. Оптимальной для ванадиевых катализаторов является однородно-пористая структура с порами диаметром около 10^{-5} см и возможно большим их числом в единице объема. Применяемые в настоящее время ванадиевые катализаторы приближаются по своей пористой структуре к этому оптимуму.

Возможность дальнейшего усовершенствования поэтому не очень велика, но все же можно рассчитывать, что путем создания оптимальной пористой структуры каталитическая активность возрастет на 30—50%.

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ОПТИМАЛЬНАЯ КРУПНОСТЬ И ФОРМА ЗЕРЕН ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Наряду с пористой структурой степень использования внутренней поверхности определяется также и размером зерен катализатора. С уменьшением размера зерен степень использования внутренней поверхности, а следовательно, и активность единицы объема катализатора возрастают.

Однако одновременно с этим возрастает и гидравлическое сопротивление катализатора, а следовательно, и расход энергии на преодоление этого сопротивления. Этим ограничивается возможность уменьшения размера зерен обычной формы. Оптимальный размер зерен определяется достижением минимума суммарных расходов на катализатор и на преодоление его гидравлического сопротивления.

Новые возможности открываются при изменении формы зерен катализатора. Величина гидравлического сопротивления слоя зернистого катализатора определяется уравнением

$$\Delta p = f \frac{S}{m^3} \frac{w^2}{2g} \gamma H,$$

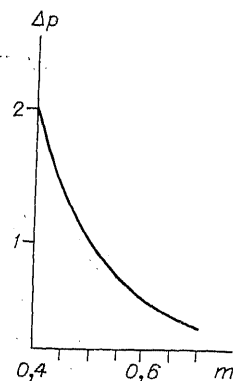
Рис. 1. Зависимость гидравлического сопротивления (Δp) от доли свободного объема в слое катализатора (m).

где Δp — перепад давления при прохождении газа через слой, кг/м²; f — коэффициент трения; S — внешняя поверхность зерен в единице объема, м⁻¹; m — доля свободного объема; w — линейная скорость газа, отнесенная к полному сечению слоя, м/с; g — ускорение силы тяжести, м/с²; γ — удельный вес газа, кг/м³; H — высота слоя катализатора, м.

Как следует из этого выражения и как показано на рис. 1, величина гидравлического сопротивления очень сильно зависит от доли свободного объема в слое. Так, увеличение доли свободного объема на 20 % (с 0,4 до 0,5) снижает величину гидравлического сопротивления почти в два раза. Изменение формы зерен катализатора, приводящее к увеличению доли свободного объема при неизменном S , позволяет поэтому резко снизить гидравлическое сопротивление или, при сохранении величины гидравлического сопротивления существенно увеличить количество газа, проходящего через контактный аппарат.

Примером зерен катализатора с увеличенной долей свободного объема может служить кольцеобразная контактная масса, давно применяемая многими нашими заводами. К сожалению, качество изготавливаемой в настоящее время кольцеобразной контактной массы оставляет желать лучшего. Внутренний канал слишком мал, толщина стенок достигает 6—7 мм, в результате чего малы степень использования внутренней поверхности и каталитическая активность единицы объема. Применение кольцеобразной контактной массы, свободной от этих недостатков, с толщиной стенок до 3 мм при достаточной прочности откроет широкие возможности повышения производительности контактных аппаратов путем увеличения объема перерабатываемого газа.

Увеличение доли свободного объема может быть достигнуто и при применении зерен катализатора какой-либо другой формы. Существенным дополнительным требованием, однако, является обеспечение возможности поперечного перемешивания газового потока.



ПРИМЕНЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА В ФОРМЕ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ

В связи с вопросом об увеличении степени использования внутренней поверхности катализатора путем уменьшения размера зерен следует рассмотреть, в какой мере целесообразно применение в контактном производстве мелкозернистого катализатора в условиях так называемого «псевдооживленного слоя». Этот метод получил в последнее время широкое распространение в промышленности при осуществлении различных процессов обжига, газификации топлива, а также при проведении ряда каталитических процессов: крекинга нефтяных фракций на алюмосиликатных катализаторах, окисления нафталина во фталевый ангидрид на ванадиевом катализаторе, получения окиси этилена прямым окислением этилена на серебряном катализаторе и других.

Принцип работы по методу псевдооживленного слоя заключается в том, что через зернистый материал, помещенный на пористой решетке, снизу вверх пропускается поток реакционного газа при скоростях, обеспечивающих интенсивное движение частиц твердой фазы. При этом происходит перемешивание слоя как в направлении движения газа, так и в поперечном направлении. В результате резко повышается эффективный коэффициент теплопроводности слоя, выравниваются температура и состав газа во всем объеме слоя и значительно увеличивается коэффициент теплопередачи от слоя к поверхности теплообменных устройств. Критическая скорость, при которой достигается переход от обычного фиксированного слоя к псевдооживленному состоянию, зависит главным образом от размера зерен и удельного веса твердого материала. Обычно предпочитают работать при скоростях, превышающих критическую приблизительно в два раза; при большей скорости происходит значительный вынос твердых частиц из слоя.

Возможность осуществления контактного сернокислотного процесса на ванадиевом катализаторе в псевдооживленном слое была установлена еще в 1934 г. М. Л. Варламовым и автором настоящей статьи в лаборатории катализа Одесского химико-радиологического института.

Если сохранять линейную скорость газа такой же, как и в существующих аппаратах, т. е. равной 0,5—0,7 м/с (при температуре процесса, считая на все сечение катализаторного пространства), то крупность частиц ванадиевого катализатора для работы в псевдооживленном слое составит 0,5—1 мм. Применение более мелких зерен катализатора с целью более полного использования его внутренней поверхности потребует уменьшения линейной скорости газа и соответствующего увеличения сечения контактного аппарата.

Гидравлическое сопротивление псевдооживленного слоя приблизительно равно весу катализатора, приходящегося на единицу сечения слоя. Для ванадиевого катализатора при указанных линейных скоростях оно составит 700—1200 мм вод. ст., т. е. немного больше, чем в случае фиксированного слоя ванадиевого катализатора обычной крупности.

Преимуществами контактного сернокислотного процесса в псевдооживленном слое являются: 1) увеличение степени использования внутренней поверхности катализатора благодаря применению более мелких зерен, 2) значительное увеличение коэффициента теплопередачи к поверхности теплообмена, 3) возможность снижения температуры входа газа в слой катализатора ниже температуры зажигания благодаря интенсивному перемешиванию всего слоя.

Основным недостатком является потеря катализатора в результате истирания. Опыт других каталитических процессов показывает, что эти потери могут быть сведены к малой величине путем устройства специальных фильтров, но это существенно усложняет конструкцию аппарата. Вторым недостатком является уменьшение скорости реакции в результате продольного перемешивания газового потока. Если при фиксированном слое степень превращения в начале слоя мала и скорость реакции соответственно велика, то в псевдооживленном слое во всем объеме степень превращения равна конечной, и скорость реакции поэтому значительно меньше средней скорости реакции в фиксированном слое. Снижение скорости реакции уменьшается при применении нескольких последовательных слоев катализатора.

Сопоставляя преимущества и недостатки работы в псевдооживленном слое, надо признать, что последние превалируют. Тем не менее целесооб-

разно подробнее изучить этот метод осуществления контактного серноокислительного процесса, так как для некоторых частных случаев, например для переработки концентрированного сернистого газа, он может представить интерес.

НАИБОЛЕЕ ВЫГОДНАЯ КОНЕЧНАЯ СТЕПЕНЬ КОНТАКТИРОВАНИЯ

Конечная степень контактирования колеблется на различных заводах в довольно широких пределах.

Существенно установить экономически наиболее выгодное значение этой величины. На рис. 2 приведены значения времени соприкосновения газа с катализатором, необходимые для достижения различных конечных процентов контактирования при оптимальном температурном режиме. С ростом конечной степени контактирования необходимое время соприкосновения возрастает очень резко.

Если для увеличения степени контактирования на 0,1 % при контактировании, равном 90 %, требуется увеличение времени соприкосновения на 0,014 с, то при 97 % оно составляет 0,12 с, а при 99 % — 0,6 с. Прямо пропорционально времени соприкосновения меняется и необходимый объем катализатора.

Количество тепла, выделяющегося в единице объема катализатора, на последних стадиях контактирования невелико, и процесс может осуществляться адиабатически, без теплоотвода. Поэтому основным расходом при увеличении степени контактирования является стоимость катализатора (удорожание контактного аппарата и его эксплуатации невелико).

Для определения оптимального конечного процента контактирования следует сопоставлять дополнительные расходы на катализатор, необходимый для увеличения степени контактирования, со стоимостью кислоты, которая при этом будет дополнительно получена. На рис. 3 приведены результаты такого расчета. На оси ординат отложена сумма стоимости рас-

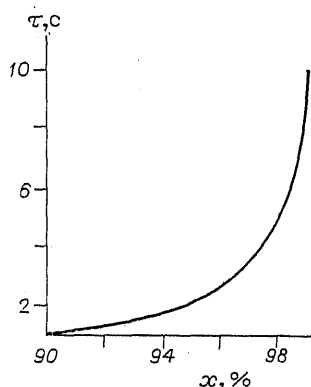


Рис. 2. Время контакта, необходимое для достижения различных степеней превращения при оптимальном температурном режиме.

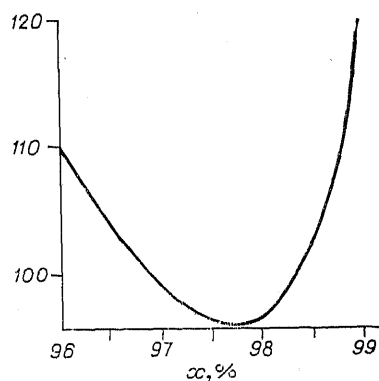


Рис. 3. Влияние конечной степени контактирования на себестоимость кислоты.

ходуемого катализатора и кислоты, теряемой вследствие неполноты контактирования. С ростом степени контактирования расходы на катализатор возрастают, а стоимость теряемой кислоты снижается. Минимум общих расходов отвечает наиболее выгодной конечной степени контактирования. Как видно из рисунка, она равна 97,5—98%. Достижение этой степени контактирования осуществимо в аппаратах с промежуточным теплообменом при контактировании в четыре стадии. Стремиться к достижению более высокой степени контактирования нецелесообразно, так как это требует слишком большого расхода на катализатор, не окупающегося стоимостью дополнительно получаемой кислоты. В тех случаях, когда степень контактирования не достигает указанного оптимума, целесообразно увеличить количество загружаемого катализатора с целью повышения конечной степени контактирования.

При расчетах, результаты которых приведены на рис. 3, предполагалось, что двуокись серы, оставшаяся не окисленной в отходящем газе, не используется. В том случае, когда двуокись серы газов, выходящих из контактной системы, используется для получения каких-либо ценных продуктов, оптимальная степень контактирования может оказаться значительно более низкой.

ОПТИМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДВУОКИСИ СЕРЫ

Влияние состава газа на необходимый объем катализатора. Концентрация двуокиси серы в газовых смесях, получаемых при обжиге сульфидных руд или при сжигании серы, может в зависимости от избытка воздуха изменяться в довольно широких пределах. При этом увеличение концентрации двуокиси серы связано с уменьшением концентрации кислорода.

В настоящее время создалась некоторая неясность в вопросе об оптимальной концентрации двуокиси серы. Эта неясность связана в основном с недостаточной четкостью определения понятия оптимальной концентрации. Неправильно думать, что существует какая-то оптимальная концентрация двуокиси серы, отвечающая максимальной скорости реакции, максимальной производительности единицы объема катализатора. На кривой зависимости производительности единицы объема от концентрации двуокиси серы нет максимума; с ростом начальной концентрации двуокиси серы производительность непрерывно снижается и необходимый объем катализатора при постоянной производительности монотонно возрастает. В этом нетрудно убедиться, рассматривая кинетическое уравнение окисления двуокиси серы:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{K}{a} \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) \left[1 - \frac{x^2}{K_p^2 (1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta} \right], \quad (1)$$

где x — степень превращения SO_2 в SO_3 , доли; τ — время соприкосновения газовой смеси с катализатором, с; K — константа скорости прямой реакции; a — начальный объемный процент SO_2 в газовой смеси; b — начальный объемный процент кислорода; K_p — константа равновесия реакции $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$; β — коэффициент, характеризующий уменьшение объема газовой смеси в результате реакции.

Интегрируя, находим время соприкосновения, необходимое для достижения степени превращения x_K :

$$\tau = a \int_0^{x_K} \left(\frac{x}{1-x} \right)^{0,8} \frac{1}{\left(b - \frac{ax}{2} \right) K \left[1 - \frac{x^2}{K_p^2 (1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta} \right]} dx \approx$$

$$\approx \frac{a}{b - \frac{ax_{cp}}{2}} \int_0^{x_K} \left(\frac{x}{1-x} \right) \frac{dx}{K \left[1 - \frac{x^2}{K_p^2 (1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta} \right]},$$

Поскольку кислород всегда присутствует в значительном избытке, изменением его концентрации можно пренебречь и воспользоваться средней концентрацией кислорода.

Производительность (G) пропорциональна объему перерабатываемого газа (V), начальной концентрации двуокиси серы и конечной степени контактирования

$$G = \alpha V a x.$$

Объем катализатора, необходимый для достижения степени контактирования x_K при производительности G

$$v = V \tau = \frac{G \tau}{\alpha a x_K} = \frac{G}{\alpha x_K \left(b - \frac{ax_{cp}}{2} \right)} \int_0^{x_K} \left(\frac{x}{1-x} \right)^{0,8} \frac{dx}{K \left[1 - \frac{x^2}{K^2 (1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta} \right]}.$$

(2)

С увеличением концентрации двуокиси серы средняя концентрация кислорода $\left(b - \frac{ax_{cp}}{2} \right)$ уменьшается. Кроме того, снижается оптимальная температура, а следовательно, и константа скорости реакции, отвечающие определенной степени превращения, что приводит к росту интеграла в уравнении (2).

В результате необходимый объем катализатора с увеличением концентрации двуокиси серы быстро возрастает. К тому же качественному результату приводит и кинетическое уравнение, найденное Н. В. Гербурт-Гейбович для высоких степеней контактирования:

$$v = \frac{G}{\alpha x_K \left(b - \frac{ax_{cp}}{2} \right)^{0,5}} \int_0^{x_K} \left(\frac{x}{1-x} \right)^{0,8} \times$$

$$\times \frac{dx}{K \left[1 - \frac{x^2}{K_p^2 (1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta} \right]}.$$

(3)

В табл. 2 и на рис. 4 приведены результаты расчетов по уравнениям (2) и (3) необходимого объема катализатора при постоянных производи-

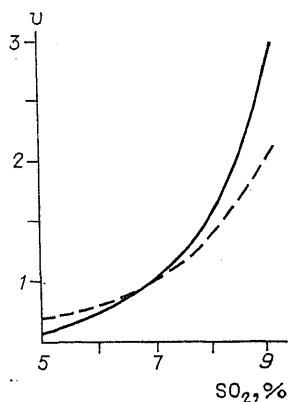


Рис. 4. Зависимость необходимого объема катализатора от концентрации двуокиси серы в газе обжига колчедана.

Таблица 2

Необходимый объем катализатора при переработке газовых смесей, получаемых при обжиге колчедана

Начальная концентрация, %		Необходимый объем катализатора по уравнению	
SO ₂	O ₂	(2)	(3)
5	13,9	0,53	0,66
6	12,4	0,73	0,81
7	11,0	1,0	1,0
8	9,6	1,62	1,4
9	8,1	2,98	2,08

тельности и конечной степени контактирования для газовых смесей различной концентрации, получаемых при обжиге колчедана (сплошная кривая — для уравнения (2) и штриховая — для уравнения (3)). За единицу принят объем катализатора при концентрации двуокиси серы, равной 7 %.

Таким образом, с точки зрения экономии катализатора выгодно работать на газовой смеси с возможно более низкой концентрацией двуокиси серы. Расход катализатора не является, однако, единственным фактором, определяющим экономичность работы контактной системы.

Необходимо учесть влияние концентрации двуокиси серы на производительность всех операций. Рассмотрим прежде всего, как влияет концентрация газа на производительность контактного аппарата при заданных площади сечения аппарата, величине гидравлического сопротивления и конечной степени превращения.

Изменение производительности контактного аппарата в зависимости от концентрации двуокиси серы. С ростом концентрации двуокиси серы увеличиваются, как было показано выше, необходимый объем катализатора, а следовательно, и высота его слоя, в результате чего объем газа, который может быть пропущен через контактный аппарат при заданном гидравлическом сопротивлении, уменьшается. Производительность контактного аппарата равна произведению объема газа на его концентрацию. Если объем газа выразить через время соприкосновения τ , необходимое для достижения заданной степени превращения, то производительность контактного аппарата

$$G = \alpha_1 \frac{a}{\tau^{0,37}}. \quad (4)$$

На рис. 5 показано изменение производительности контактного аппарата q (в условных единицах) с ростом концентрации двуокиси серы в газе, получаемом от обжига колчедана.

В области разбавленного газа τ сравнительно медленно возрастает с увеличением концентрации SO₂, рост числителя в уравнении (4) превышает рост знаменателя и производительность контактного аппарата уве-

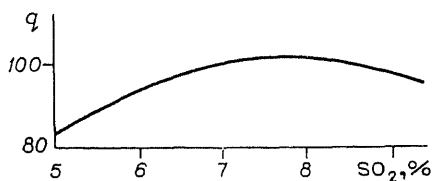


Рис. 5. Производительность контактного аппарата в зависимости от концентрации двуокиси серы в газе обжига колчедана.

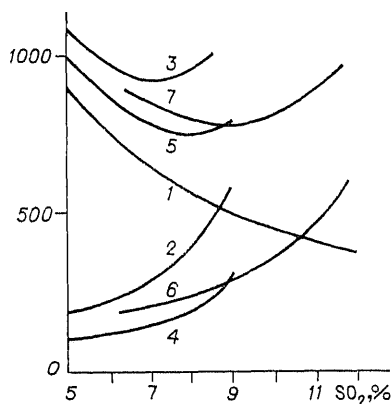


Рис. 6. Влияние концентрации двуокиси серы на суммарные расходы производства серной кислоты.

личивается с ростом концентрации. В области высоких концентраций t возрастает значительно резче и производительность контактного аппарата снижается с увеличением концентрации SO_2 . Максимальная производительность соответствует концентрации двуокиси серы около 7,5%. Необходимо, однако, отметить, что этот максимум очень плоский и при изменении концентрации двуокиси серы в интервале от 6,5 до 9% производительность контактного аппарата меняется меньше чем на 5%. Производительность контактного аппарата не может поэтому служить определяющим фактором при выборе оптимальной концентрации двуокиси серы.

Концентрация двуокиси серы, отвечающая минимуму суммарных расходов. Для определения оптимальной концентрации двуокиси серы необходимо сопоставить экономию от повышения производительности всех отделений контактного завода при увеличении концентрации двуокиси серы с дополнительными расходами вследствие увеличения необходимого количества катализатора. Производительность промывного отделения не должна приниматься во внимание, так как в нем концентрация двуокиси серы может поддерживаться на максимальном уровне, допускаемом работой печей, с разбавлением газа до желаемой концентрации воздухом, добавляемым перед сушильными башнями. Надо, следовательно, учитывать только увеличение производительности отделений осушки, компрессии и абсорбции (без холодильников). Амортизационные расходы на единицу производительности по этим отделениям можно принимать обратно пропорциональными начальной концентрации двуокиси серы.

На рис. 6 приведены в условных единицах результаты расчета амортизационных расходов по отделениям осушки, компрессии и абсорбции и затрат на катализатор при различных начальных концентрациях двуокиси серы. Кривая 1 представляет уменьшение амортизационных расходов по указанным отделениям при увеличении начальной концентрации SO_2 . Кривая 2 показывает увеличение расходов на катализатор с ростом концентрации SO_2 при конечной степени контактирования 97,5% для газа, получаемого обжигом колчедана. Кривая 3 передает изменение суммарных расходов. Как видно из рисунка, минимум суммарных расходов соответствует начальной концентрации двуокиси серы, равной 7—7,5%. Эта концентрация двуокиси серы является, следовательно, экономически наиболее выгодной при переработке газов обжига колчедана и она должна быть взята за основу при проектировании новых заводов. Необходимо, однако, заметить, что минимум на кривой суммарных расходов не резок,

и изменение концентрации SO_2 в пределах 1 % не сказывается заметным образом на стоимости.

Если двуокись серы в отходящих газах используется и целесообразно ограничиться более низкой конечной степенью контактирования, то благодаря снижению расходов на катализатор оптимальная концентрация SO_2 возрастает.

На рис. 6 кривая 4 передает изменение расходов на катализатор, а кривая 5 — суммарных расходов для случая конечной степени превращения, равной 92 %; минимум суммарных расходов лежит при концентрации SO_2 около 8 %.

В случае переработки газа, получаемого от сжигания серы, благодаря повышенной концентрации кислорода снижается потребное количество катализатора по сравнению с газами обжига колчедана при равной концентрации двуокиси серы. Кроме того, быстрый рост расходов на катализатор начинается при более высоких начальных концентрациях двуокиси серы (рис. 6, кривая 6). В результате минимум суммарных расходов смещается к 9 % двуокиси серы (рис. 6, кривая 7).

Перегрев катализатора при повышении концентрации двуокиси серы. Существует, однако, еще одно ограничение возможности повышения концентрации сернистого газа, связанное с опасностью снижения активности ванадиевых катализаторов вследствие неизбежного повышения температуры в конце первого слоя. При увеличении начальной концентрации двуокиси серы возрастает разогрев газовой смеси; кроме того, вследствие одновременного уменьшения концентрации кислорода повышается температура зажигания, т. е. минимальная допустимая температура входа газа в слой катализатора. Оба эти фактора приводят к повышению температуры в конце слоя контактной массы.

В табл. 3 приведены максимальные температуры в конце первого слоя контактной массы при адиабатическом осуществлении процесса контактирования газовых смесей с различным начальным содержанием двуокиси серы и кислорода. При вычислении данных таблицы допустимая температура входа газа в первый слой катализатора в случае семипроцентного газа обжига колчедана принята равной 440°C .

Увеличение начальной концентрации двуокиси серы до 9 % приводит к повышению разогрева в первом слое катализатора на $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и росту максимальной температуры до $610\text{--}615^\circ\text{C}$. Эта температура хотя и не вызывает быстрой термической порчи ванадиевого катализатора, но может привести к существенному сокращению длительности его службы. При работе на сере целесообразно поэтому применять ванадиевые катализаторы,

Т а б л и ц а 3

Максимальный разогрев при контактировании газовых смесей различного начального состава

Начальное содержание, %		Температура первого слоя, °C		Степень контактирования в 1-м слое (равновесная), %	Начальное содержание, %		Температура первого слоя, °C		Степень контактирования в 1-м слое (равновесная), %
SO ₂	O ₂	Вход	Выход		SO ₂	O ₂	Вход	Выход	
<i>Сырье—колчедан</i>									
7,0	11,0	440	591	75,9	8,0	13,0	435	602	74,4
8,0	9,6	443	602	70,7	9,0	12,0	438	614	69,8
9,0	8,1	447	611	65,1	10,0	11,0	440	623	65,7
					12,0	9,0	445	634	58,2

обладающие повышенной термоустойчивостью. Необходимо ускорить испытание этих катализаторов в заводских условиях. Если они окажутся достаточно устойчивыми при температурах до 635°C, то в случае использования природной серы, не содержащей вредных примесей, целесообразно будет работать с высокой начальной концентрацией сернистого газа и промежуточным добавлением холодного воздуха для снижения температуры в соответствии с оптимальным температурным режимом. При этом обжиговый газ после охлаждения до 440—450°C с использованием тепла для получения пара будет направляться непосредственно в контактный аппарат на первый слой катализатора. Снижение температуры между слоями катализатора осуществляется путем добавления холодного воздуха. При начальной концентрации сернистого газа, равной 12%, можно полностью отказаться от промежуточных теплообменников; суммарная конечная концентрация SO_2 и SO_3 составит в этом случае около 7%.

ВОЗМОЖНОСТЬ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЗА СЧЕТ СНИЖЕНИЯ КОНЕЧНОЙ СТЕПЕНИ КОНТАКТИРОВАНИЯ

Самостоятельный интерес представляет вопрос о целесообразности повышения концентрации сернистого газа выше оптимальной как средства интенсификации действующих заводов. В этом случае интенсификация возможна за счет снижения конечной степени контактирования. Как было показано выше, это, вообще говоря, невыгодно, но в определенных условиях, когда требуется повысить выработку кислоты без капитальных затрат, может оказаться целесообразным. Возможность повышения производительности определяется тем, что потребное количество катализатора быстро уменьшается со снижением конечной степени контактирования. Так, например, для достижения степени контактирования, равной 92%, требуется в три раза меньше катализатора, чем при контактировании до 97,5%. Поэтому если загрузка катализатора в контактный аппарат рассчитана на достижение высокой конечной степени контактирования, то, ограничиваясь меньшей степенью контактирования, можно повысить выработку кислоты либо путем повышения концентрации газа, либо увеличивая объем перерабатываемого газа.

Таблица 4

Изменение конечной степени контактирования и производительности при повышении начальной концентрации двуокиси серы

Начальная концентрация SO_2 , %	Конечная степень контактирования, %	Увеличение производительности, %
7,0	97,5	0
7,5	96,8	6,5
8,0	95,9	12,5
8,5	94,7	18
9,0	93,1	23

Таблица 5

Изменение конечной степени контактирования и производительности при увеличении объема перерабатываемого газа при постоянной начальной концентрации SO_2 (7%)

Отношение объема перерабатываемого газа к объему газа при $x=97,5\%$, %	Конечная степень контактирования, %	Увеличение производительности, %
100	97,5	0
118	97,0	17
137	96,5	35
154	96,0	51
232	94,0	124
315	92,0	194

В табл. 4 приведены данные об изменении конечной степени контактирования и производительности контактного аппарата в случае увеличения начальной концентрации двуокиси серы при неизменном объеме перерабатываемого газа. Увеличение начальной концентрации SO_2 с 7 до 9% позволяет повысить производительность на 23% ценою снижения конечной степени контактирования с 97,5 до 93,1%.

Значительно большее увеличение производительности, как видно из табл. 5, может быть достигнуто путем повышения объема перерабатываемого газа при неизменной начальной концентрации двуокиси серы.

Увеличение объема перерабатываемого газа ограничивается ростом гидравлического сопротивления и недостаточной поверхностью промежуточных теплообменников, так что данные последних строк таблицы трудно реализовать без существенных изменений конструкции контактных аппаратов.

Совершенно очевидно, однако, что путем увеличения объема перерабатываемого газа повышение производительности достигается при значительно меньшем снижении конечной степени контактирования, чем путем увеличения концентрации SO_2 при постоянном объеме газа.

Поэтому если требуется увеличить выпуск продукции за счет снижения конечной степени контактирования, то это следует осуществлять прежде всего путем увеличения объема перерабатываемого газа. Применение кольцеобразной контактной массы, благодаря уменьшению гидравлического сопротивления, открывает для этого дополнительные возможности. Только после исчерпания всех возможностей увеличения объема перерабатываемого газа можно прибегнуть к повышению концентрации сернистого газа.

ВЫВОДЫ

1. Основным источником повышения производительности контактных сернокислотных установок является увеличение объема перерабатываемого газа. Это может быть достигнуто путем применения контактной массы, обладающей малым гидравлическим сопротивлением (например, кольцеобразной), и изменением конструкции некоторых деталей контактных узлов, оказывающих высокое сопротивление протеканию газа.

Объем загружаемого катализатора при этом должен быть увеличен для сохранения конечной степени контактирования на высоком уровне.

2. Наиболее выгодная конечная степень контактирования равна 97,5—98%. При дальнейшем повышении степени контактирования увеличение расходов на катализатор не окупается стоимостью дополнительно получаемой продукции. Работа со степенью контактирования ниже указанного оптимального значения выгодна лишь в тех случаях, когда двуокись серы в отходящем газе используется для получения каких-либо ценных продуктов (бисульфит и т. п.).

3. Наиболее выгодная концентрация сернистого газа при работе на колчедане равна 7—7,5%. Дальнейшее повышение концентрации нецелесообразно, так как увеличение расходов на катализатор и контактный аппарат не окупается уменьшением расходов благодаря переработке меньшего объема газа в отделениях осушки, абсорбции и компрессии.

При работе на сере оптимальная концентрация возрастает до 9%, но работать на газе указанной концентрации можно только при применении термостойкого ванадиевого катализатора, так как температура мак-

симального разогрева повышается при этом, по сравнению с семипроцентным газом, на 20—25°. В случае природной серы, не содержащей мышьяка и селена, целесообразно работать по схеме с промежуточным добавлением воздуха, начиная с концентрации двуокиси серы, равной 12%.

4. При необходимости повысить производительность за счет снижения степени контактирования, это следует осуществлять путем увеличения объема перерабатываемого газа. Только после исчерпания всех возможностей увеличения объема перерабатываемого газа можно прибегнуть к повышению начальной концентрации сернистого газа.

4. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

[Кинетика и катализ.—
1962.— Т. 3, вып. 4.— С. 470—480]

«Каталитическая активность» является одним из наиболее распространенных терминов в работах, посвященных исследованию катализаторов. Количественные формулировки этого понятия, однако, не всегда достаточно строгие и однозначны. Между тем правильная оценка каталитической активности необходима как для сравнения различных катализаторов и вывода теоретических закономерностей о роли состава, структуры и других факторов, так и для решения практических задач — определения необходимой загрузки катализатора в контактные аппараты, оптимальных условий ведения процесса и т. п.

Будем исходить из определения катализа как изменения скорости химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав. Взаимодействие с катализатором открывает новый реакционный путь, на котором катализатор входит в состав активного комплекса по крайней мере одной из стадий.

В соответствии с этим катализатор можно определить как вещество, изменяющее скорость химической реакции, участвуя в образовании активного комплекса одной из стадий данной реакции, и восстанавливающее свой химический состав при его превращении.

Каталитическая активность характеризует, в какой мере данное вещество или препарат является катализатором. В соответствии с этим мерой каталитической активности должно служить изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора:

$$a = W_k - W_0(1 - \varphi). \quad (1)$$

Здесь W_k — скорость реакции в присутствии катализатора, т. е. по новому реакционному пути, открываемому взаимодействием с катализатором, моль/(см³·с); W_0 — то же, без катализатора; φ — доля объема системы, занимаемого катализатором и недоступного для реагирующих веществ.

Как следует из соотношения (1), каталитическая активность (a) может быть как положительной, так и отрицательной. Последнему случаю отвечает уменьшение скорости реакции при введении катализатора, так называемый отрицательный катализ. Примером может служить прекра-

шение или уменьшение скорости цепной реакции при введении веществ, обрывающих реакцию цепь в результате взаимодействия с активными частицами.

Отличие отрицательного катализа от химического ингибирования заключается в том, что катализатор многократно вступает во взаимодействие с активными частицами, восстанавливая свой состав после каждого акта обрыва цепи.

В подавляющем большинстве случаев второй член уравнения (1) настолько мал, что им можно пренебречь.

Совершенно очевидно, что, в соответствии со специфичностью каталитического действия, каталитическая активность может рассматриваться лишь в отношении определенной реакции.

Определение каталитической активности с помощью соотношения (1) требует уточнения в двух направлениях: 1) в каких условиях наблюдаемая скорость реакции отвечает скорости, характеризующей активность, и 2) к какой единице количества катализатора надо относить наблюдаемую скорость реакции для вычисления каталитической активности.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

Наблюдаемая скорость реакции часто зависит не только от скорости собственно химического превращения, но и от скорости процессов переноса вещества и тепла вследствие возникающего градиента концентраций и температуры в реакционном объеме. Так, в случае гетерогенного катализа на твердых катализаторах различают область внутренней диффузии, в которой наблюдаемая скорость реакции зависит от скорости переноса реагирующих веществ и продуктов реакции внутри пористых зерен катализатора, и область внешней диффузии, в которой наблюдаемая скорость реакции определяется скоростью переноса реагирующего вещества к наружной поверхности катализатора и в определенных условиях не зависит от его активности.

Отсюда вытекает правило, что для определения каталитической активности скорость реакции должна измеряться в отсутствие влияния процессов переноса, т. е. в области химической кинетики.

При всей тривиальности этого вывода он не является общим и из него должны быть сделаны исключения. Некоторые реакции при переходе из внешнедиффузионной в кинетическую область резко меняют избирательность. Так, Аппельбаум и Темкин [1] нашли, что при окислении аммиака переход из внешнедиффузионной области в кинетическую сопровождается уменьшением выхода окиси азота и увеличением образования элементарного азота. Это, по-видимому, связано с тем, что во внешнедиффузионной области концентрация аммиака вблизи поверхности катализатора ничтожно мала, благодаря чему исключена возможность его разложения в результате взаимодействия с окисью азота, в кинетической области эта побочная реакция образования элементарного азота протекает со значительной скоростью. В Институте катализа СО АН СССР Б. И. Попов и В. Н. Гаврилин показали, что при окислении метанола на серебряном катализаторе переход из внешнедиффузионной области в кинетическую сопровождается резким снижением выхода формальдегида, вероятно, вследствие увеличения концентрации кислорода у поверхности катализатора.

В этих случаях устранение влияния диффузии приводит к значительным искажениям реакции. Вместе с тем мерой каталитической активности не может служить и наблюдаемая скорость, так как во внешнEDIффузионной области она равна скорости переноса реагирующего вещества и каталитическая активность определяет лишь границы условий реализации внешнEDIффузионного режима. Отсюда вытекает возможность определения каталитической активности для соответствующих реакций из критических условий на границах внешнEDIффузионной области.

В общей форме эти критические условия определяются из уравнения (2):

$$\psi\left(\theta, \frac{\beta}{kC^{n-1}}, \frac{E}{RT_r}\right) = \Delta\theta_{ад}. \quad (2)$$

Здесь θ — безразмерная температура $\theta = \frac{T - T_r}{\frac{RT_r^2}{E}}$; T — температура поверхности, К; T_r — температура газа; R — газовая постоянная; E — энергия активации реакции; β — коэффициент массопередачи; k — константа скорости реакции при температуре T_r ; C — концентрация реагирующего вещества; n — порядок реакции; $\Delta\theta_{ад} = \frac{qC}{c_v \frac{RT_r^2}{E}}$ —

безразмерный параметр, равный адиабатическому разогреву реакционной смеси при полном превращении; q — теплота реакции; c_v — теплоемкость реакционной смеси.

В качестве примера на рис. 1 приведено решение уравнения (2) для реакции первого порядка. В этом случае

$$\psi_1 = \theta \left\{ \frac{\beta}{k} \exp \left[-\frac{\theta}{\theta \frac{RT_r}{E} + 1} \right] + 1 \right\}.$$

Устойчивые состояния системы определяются точками пересечения восходящих ветвей кривых $\left(\frac{d\psi}{d\theta} > 0\right)$ рис. 1 с прямой, проведенной параллельно оси абсцисс на уровне $\Delta\theta_{ад}$. Точки, расположенные в левой части рисунка (малые θ), соответствуют области химической кинетики, расположенные в правой части (большие θ) — внешнEDIффузионной области. Путем вариации температуры газа, концентрации реагирующего вещества и коэффициента массопередачи можно менять относительное расположение кривых ψ и прямой $\Delta\theta_{ад}$ и осуществлять переходы из кинетической области во внешнEDIффузионную и обратно. Так, например, при неизменном расположении кривой ψ ($\beta/R = \epsilon = 50$) постепенное повышение уровня прямой $\Delta\theta_{ад}$ путем увеличения концентрации C , до положения I приведет к скачкообразному переходу из кинетической области во внешнEDIффузионную (зажигание). Наоборот, посте-

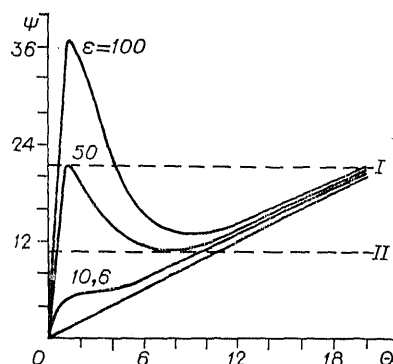


Рис. 1. График функции Ψ для реакции первого порядка при $RT_r/E = 0,063$.

пенно снижая уровень прямой $\Delta\theta_{ад}$, начиная с достаточно высокого, до положения II, можно осуществить скачкообразный переход из внешнEDIффузионной области в кинетическую (затухание).

На основе экспериментального определения условий затухания и зажигания в зависимости от различных факторов можно найти значения k и E , а следовательно, и каталитической активности при разных температурах.

ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОСТИ

В случае обратимых реакций наблюдаемая скорость (W_n) равна разности скоростей реакции в прямом (W_1) и обратном (W_2) направлениях:

$$W_n = W_1 - W_2 = W_1 \left(1 - \frac{W_2}{W_1} \right).$$

Мерой каталитической активности, очевидно, должна служить не наблюдаемая скорость, а полная скорость протекания реакции в исследуемом направлении:

$$a = W_1 = W_n \frac{1}{1 - \frac{W_2}{W_1}}. \quad (3)$$

В состоянии равновесия

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{k_2 f_2(C_i)}{k_1 f_1(C_i)} = \left(\frac{\Phi(C_i)}{K_p} \right)^M. \quad (4)$$

Здесь k_1 и k_2 — константы скорости, а $f_1(C_i)$ и $f_2(C_i)$ — множители в выражении скорости, зависящие от состава реакционной смеси для прямой и обратной реакций; $\Phi(C_i)$ — выражение закона действия масс исследуемой реакции для одной молекулы реагирующего вещества; K_p — соответствующая константа равновесия; M — молекулярность реакции, равная числу молекул реагирующего вещества, вступающих в реакцию при превращении одного активного комплекса [3].

Соотношение (4) приближенно выполняется и при удалении от состояния равновесия.

Для целей определения каталитической активности поправка на обратимость существенна лишь тогда, когда W_1 и W_2 одного порядка, т. е. вблизи равновесия. В этих условиях отклонениями от (4) можно пренебречь.

Из (3) и (4) находим

$$W_1 = W_n \frac{1}{1 - \left[\frac{\Phi(C_i)}{K_p} \right]^M}. \quad (5)$$

Отсюда видно, что для внесения поправки на обратимость из кинетических характеристик надо знать только молекулярность реакции M , зависящую от механизма реакции. Для вычисления M необходимо раздельно определить скорости прямой и обратной реакций, что не всегда выполнимо. Более общее значение имеет способ, предложенный Хориути

[4], основанный на несколько преобразованном соотношении (5):

$$M = \frac{W_n}{W_i} \cdot \frac{RT}{\Delta\mu},$$

где $\Delta\mu$ — изменение свободной энергии при достижении реакционной системой равновесия. Недостатком этого метода является необходимость измерения скорости реакции вблизи состояния равновесия. Автором [5] был предложен метод определения M , исходя из соотношения между кинетическим и термодинамическим изотопными эффектами.

МЕРА КОЛИЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА

Для вычисления каталитической активности изменение скорости реакции, вызванное действием катализатора, надо относить к единице количества катализатора. В случае гомогенного катализа количество катализатора удобно выражать числом молей в единице объема — C_k .

Тогда

$$a = \frac{W}{C_k}. \quad (6)$$

В большинстве случаев гомогенного катализа скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. Тогда a , определенная из (6), не зависит от концентрации катализатора и равна числу молей одного из исходных веществ, испытывающих превращение в единицу времени на 1 моль катализатора.

Во многих случаях, однако, скорость реакции более сложным образом зависит от концентрации катализатора. Это может быть связано с тем, что собственно катализатором является не первоначальное вводимое в систему вещество, а его ассоциированная или диссоциированная форма или продукт взаимодействия с одним из компонентов реакционной смеси.

В этих случаях изучение механизма реакции позволяет вводить соответствующие поправки в уравнение (6). Отклонения могут иметь и более глубокую причину, например отличие от единицы молекулярности лимитирующей стадии в отношении катализатора. На возможность подобного осложнения указывают данные Н. М. Чиркова по кинетике некоторых реакций гомогенного кислотного катализа [6]. Поэтому всегда следует экспериментально проверять пропорциональность скорости реакции концентрации катализатора и в случае невыполнения этой зависимости указывать, для какой концентрации катализатора справедливо найденное значение каталитической активности.

При исследовании твердых катализаторов изменение скорости реакции целесообразно относить к единице поверхности катализатора:

$$a = \frac{W}{S}, \quad (7)$$

где S — поверхность единицы объема.

Многие твердые катализаторы содержат несколько фаз, поверхность которых различается по каталитической активности. Неоднородной в отношении каталитической активности может быть и поверхность однофазных катализаторов.

В некоторых случаях, используя специфическую хемосорбцию, можно раздельно определить поверхности отдельных компонентов сложных ка-

тализаторов. Тогда как, например, для металлических катализаторов, нанесенных на инертные носители, целесообразно относить скорость реакции к единице поверхности только активного компонента.

В большинстве случаев выделение активной части поверхности невозможно и приходится довольствоваться определением каталитической активности, усредненной по всей поверхности катализатора.

ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОТ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Каталитическая активность, определяемая соотношениями (6) и (7), зависит от состава реакционной смеси и температуры:

$$a = k(T)f(C_i, T). \quad (8)$$

Функция $f(C_i, T)$ часто бывает довольно сложной и может включать зависимость не только от концентраций реагирующих веществ, но и от продуктов реакции и компонентов реакционной смеси, не участвующих в химическом превращении.

Зависимость каталитической активности от концентраций чаще всего выражают в виде степенных функций с целыми или дробными, положительными или отрицательными показателями, или при помощи выражений типа Лэнгмюра, содержащих множители

$$\frac{b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i}$$

где b_i — так называемые адсорбционные коэффициенты.

Форма кинетических уравнений в первую очередь определяется вероятностью образования активного комплекса лимитирующей стадии, пропорциональной концентрациям участников реакции в степени, равной числу молекул, входящих в состав активного комплекса.

В случае гетерогенного катализа от состава реакционной смеси зависит, кроме того, заполнение поверхности катализатора различными компонентами реакционной смеси, определяющее как долю свободных участков поверхности катализатора, которые могут принять участие в образовании активного комплекса, так и энергии связи на этих участках. Во многих случаях надо учитывать и более глубокое изменение состава, а следовательно, и свойств катализатора в результате взаимодействия с реакционной смесью. Попытки интерпретировать форму кинетических уравнений, исходя из предполагаемого механизма рассматриваемой реакции, редко приводят к однозначному результату.

Зависимость каталитической активности от температуры обычно стараются вынести в константу скорости и представить в виде уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}. \quad (9)$$

Это, однако, не всегда возможно, так как множитель, выражающий зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси, также может включать коэффициенты, зависящие от температуры, например адсорбционные коэффициенты в кинетических уравнениях типа Лэнгмюра.

Очень соблазнительно попытаться охарактеризовать каталитическую активность с помощью постоянных, не зависящих от состава реакционной

смеси и температуры. Такими постоянными могли бы служить энергия активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении (9).

Недавно Будар [7] предпринял попытку анализа экспериментальных данных по активности различных катализаторов в отношении определенной реакции и одного катализатора в отношении разных реакций на основе сопоставления значений k_0 и E . Подобный анализ представляет несомненный интерес, но его возможности ограничиваются узкими группами катализаторов и реакций, для которых тождественны кинетические уравнения. При изменении формы кинетического уравнения сопоставление констант скорости теряет смысл. По-видимому, принципиально неверно пытаться выражать активность катализатора независимо от состава реакционной смеси. Ведь кинетические зависимости в значительной степени определяются свойствами катализатора. С другой стороны, и катализатор не остается неизменным при вариации состава реакционной смеси, а, как правило, существенно изменяет свой состав и свойства.

Поэтому, вообще говоря, нельзя ни кинетические зависимости отрывать от катализатора, ни свойства катализатора от состава реакционной смеси и строго можно говорить лишь о каталитической активности, характерной для всей системы, включающей катализатор и реакционную смесь.

Общей формой выражения каталитической активности, допускающей количественную оценку свойств катализаторов, следует поэтому признать число молей вещества, реагирующего в единицу времени на 1 моль катализатора (в случае гомогенного катализа) или на единице поверхности катализатора (в случае твердых катализаторов) при заданном составе реакционной смеси и температуре.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Селективность действия катализатора в отношении определенного направления реакции равна скорости реакции образования соответствующего продукта, деленной на суммарную скорость превращения реагирующего вещества по всем направлениям:

$$\xi(C_i, T) = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{a_i}{\sum a_i}. \quad (10)$$

Так же как и каталитическая активность, селективность зависит от состава реакционной смеси и температуры.

Величину, определяемую уравнением (10), иногда называют дифференциальной селективностью в отличие от так называемой интегральной селективности, равной отношению общего количества рассматриваемого продукта, образовавшегося во всем реакторе, ко всему количеству прореагировавшего исходного вещества. Последняя зависит не только от свойств катализатора, но и от характера изменения температуры в реакторе с ростом степени превращения. Интегральная селективность характеризует экономичность процесса и играет существенную роль при выборе оптимальных условий. Дифференциальная селективность является исходной величиной для расчета интегральной селективности и может рассматриваться как основная характеристика избирательности действия катализатора.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Для определения каталитической активности необходимо измерить скорость реакции в заданных условиях при отсутствии диффузионных искажений. Эти измерения обычно проводят при одинаковой и постоянной температуре в реакторе.

Методы, используемые для измерения каталитической активности, можно разбить на две группы: статические и проточные.

При статических методах процесс осуществляется нестационарно; реактор заполняется реакционной смесью, и по изменению ее состава со временем определяется скорость реакции.

При отсутствии диффузионных искажений и постоянстве температуры:

$$\frac{\partial C}{\partial l} = 0; \frac{\partial T}{\partial l} = 0; \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0.$$

Скорость реакции $W = -\frac{dC}{d\tau}$, где C — концентрация реагирующего вещества и τ — время.

Каталитическая активность в случае реакций гомогенного катализа

$$a = -\frac{dC}{d\tau} \frac{1}{C_K} = \frac{C_0}{C_K} \frac{dx}{d\tau} \quad (11)$$

и для гетерогенного катализа на твердых катализаторах

$$a = -\frac{dC}{d\tau} \frac{1}{S} = \frac{C_0}{S} \frac{dx}{d\tau}, \quad (12)$$

здесь C_0 — начальная концентрация реагирующего вещества и x — степень превращения.

При исследовании статическим методом твердых катализаторов очень трудно избежать неравенства концентраций в реакционном объеме. Чтобы облегчить выравнивание концентраций путем увеличения коэффициента диффузии, измерения обычно ведутся при давлении ниже 1 мм рт. ст. При более высоких давлениях приходится прибегать к принудительной циркуляции реакционной смеси внутри реактора.

Основной недостаток статического метода обусловлен его нестационарностью. Изменение состава реакционной смеси по мере протекания реакции может приводить к изменению состава, а следовательно, и свойств катализатора. Эти изменения могут протекать медленно и в результате измеряемая скорость реакции может не соответствовать стационарному составу катализатора по отношению к реакционной смеси, что является источником существенных ошибок.

От этого недостатка свободны проточные методы исследования, при которых реакционная смесь непрерывно, с постоянной скоростью проходит через реактор. При достаточной длительности опыта в каждом сечении реактора устанавливается стационарный состав реакционной смеси и катализатора:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0; \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0. \quad (13)$$

По длине реактора состав реакционной смеси меняется в результате протекания реакции и продольного перемешивания. При измерениях каталитической активности следует осуществлять один из крайних случаев: 1) идеальное вытеснение или 2) полное смешение.

В промежуточных случаях однозначная трактовка экспериментальных данных очень затруднена.

Режим идеального вытеснения отвечает отсутствию продольного перемешивания при постоянстве концентраций в сечениях, перпендикулярных направлению потока реакционной смеси. Изменение концентраций реагирующих веществ по длине реактора определяется только протеканием реакции.

Скорость реакции

$$W = \frac{v_0 C_0}{f} \cdot \frac{dx}{dl} = v_0 C_0 \frac{dx}{dV} = C_0 \frac{dx}{d\tau'},$$

здесь V — объем реактора; f — сечение реактора; v_0 — объем реакционной смеси, подаваемый в реактор в единицу времени; $\tau' = V/v_0$ часто называют временем контакта, хотя эта величина и не совпадает с действительным временем пребывания реакционной смеси в слое катализатора.

Каталитическая активность для реакций гомогенного катализа

$$a = \frac{C_0}{C_K} \frac{dx}{d\tau'} \quad (14)$$

и для твердых катализаторов

$$a = \frac{C_0}{S} \frac{dx}{d\tau'}. \quad (15)$$

Этот метод определения каталитической активности получил в настоящее время наибольшее распространение, но далеко не всегда действительное осуществление процесса отвечает режиму идеального вытеснения. При испытаниях твердых зернистых катализаторов значительные нарушения создает так называемый стеночный эффект — увеличенная скорость потока реакционной смеси вблизи стенок реактора.

Для его уменьшения следует увеличивать соотношение между диаметром реактора и размером зерен катализатора. При этом, однако, затрудняется достижение постоянства температуры в слое катализатора для реакций, связанных со значительным тепловым эффектом, так как возрастает градиент температуры по сечению реактора.

Существенным недостатком рассматриваемого метода, даже при достаточном приближении к режиму идеального вытеснения, является невозможность непосредственного измерения скорости реакции. Экспериментальные данные дают лишь конечное изменение степени превращения x за конечное время контакта τ' и для определения $dx/d\tau'$ необходимо прибегать к графическому дифференцированию $x(\tau')$, что значительно снижает точность определения каталитической активности.

Значительно большая точность измерений достигается при проведении измерений проточным методом при полном смешении реакционной смеси в реакторе [8, 9]. В этом случае состав реакционной смеси во всем объеме реактора практически одинаков и равен составу смеси, выходящей из реактора. На рис. 2 представлено изменение концентрации реагирующего вещества по длине реакторов идеального вытеснения (I) и полного смешения (II). В соответствии с этим в реакторах полного смешения наряду с условиями стационарности (13) выполняются и условия

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0; \quad \frac{dT}{\partial t} = 0,$$

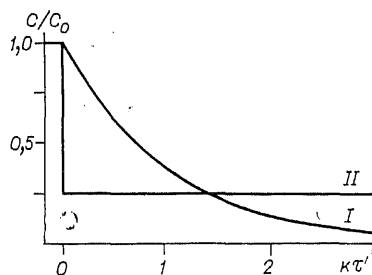


Рис. 2. Изменение концентрации реагирующего вещества в реакторах идеального вытеснения (I) и полного смешения (II) для реакции первого порядка.

на основании чего было предложено называть эти реакторы безградиентными.

Только при очень низких давлениях требуемая полнота смешения может быть достигнута путем диффузии.

Обычно приходится применять принудительную циркуляцию с помощью поршневых или лопастных электромагнитных насосов, сильфонных, мембранных и т. п. Конструкции соответствующих аппаратов посвящен ряд докладов на настоящем совещании.

Смешение должно быть настолько полным, чтобы скорость реакции практически была одинакова в начале и в конце реактора, т. е. чтобы разность степеней превращения не превышала некоторой небольшой величины Δx , зависящей от формы кинетического уравнения и глубины превращения. Для этого интенсивность внутренней циркуляции $v_{\text{ц}}$ должна превышать скорость подачи в реактор исходной смеси v_0 в $(x - x_0)/\Delta x$ раз. Здесь x_0 — степень превращения в исходной смеси, подаваемой в систему. Обычно достаточно, чтобы это отношение составляло несколько десятков.

Скорость реакции

$$W = \frac{C_0 v_0 (x - x_0)}{V} = C_0 \frac{x - x_0}{\tau'}.$$

Эта величина скорости отвечает составу реакционной смеси, выходящей из системы, т. е. степени превращения x .

Соответственно этому каталитическая активность для гомогенных каталитических реакций

$$a = \frac{C_0}{C_K} \frac{x - x_0}{\tau'} \quad (16)$$

и для твердых катализаторов

$$a = \frac{C_0}{S} \frac{(x - x_0)}{\tau'}. \quad (17)$$

Исследование каталитической активности в условиях, близких к полному смешению, представляет существенные преимущества. К их числу следует отнести легкость достижения постоянства температуры в реакторе, даже для реакций со значительным тепловым эффектом, благодаря интенсивной циркуляции и соответственно малому изменению степени превращения в слое катализатора.

Высокая линейная скорость реакционной смеси облегчает также устранение искажений, связанных с переносом вещества к наружной поверхности зерен катализатора.

Искажения, связанные с переносом внутри зерен, сохраняются и их снятие требует уменьшения размера зерен катализатора при испытании.

Очень важно, что при интенсивной циркуляции наблюдаемая скорость реакции не зависит от неравномерности прохождения реакционной смеси по сечению реактора. Это позволяет производить измерения активности отдельных зерен катализатора, а также псевдоожиженного слоя, в котором может иметь место значительный проскок газа в виде пузырей.

Как видно из уравнений (16) и (17), рассматриваемый метод позволяет непосредственно измерять скорость реакции.

Изложенное позволяет признать проточный метод с полным смешением наиболее точным и удобным способом определения каталитической активности, хотя он и требует применения несколько более сложной аппаратуры.

Необходимо отметить, что этот метод не может применяться в тех случаях, когда возможны какие-либо химические превращения в реакционной смеси вне реактора.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕМЕННОЙ АКТИВНОСТИ

В изложенных выше методах определения каталитической активности серьезное внимание уделялось достижению стационарного состояния катализатора. Иногда это оказывается невозможным вследствие быстрого и непрерывного изменения активности катализатора в результате изменения состава, отложения побочных продуктов реакции и т. п. В этих случаях важно измерить каталитическую активность при вполне определенном состоянии катализатора. Для поддержания этого состояния достаточно длительное время целесообразно осуществлять непрерывную смену катализатора в реакторе, что легко выполнимо при работе в псевдоожиженном слое.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Приведенный выше способ выражения каталитической активности твердых катализаторов, с отнесением скорости реакции к единице поверхности и исключением влияния процессов переноса, позволяет правильно охарактеризовать вещество катализатора, но недостаточен для практических расчетов протекания каталитического процесса.

На промышленных катализаторах реакция обычно осуществляется в переходной области, лежащей между кинетической и внутридиффузионной областями, т. е. при неполном использовании внутренней поверхности катализатора. Для расчетов удобно поэтому ввести величину каталитической активности, отнесенную к единице объема:

$$a_{об} = aS\eta.$$

Здесь η — степень использования внутренней поверхности катализатора, зависящая от температуры и глубины превращения. Степень использования может быть определена экспериментально путем исследования активности катализаторов с зернами различного размера, или используя метод диафрагм. Она может быть также вычислена, если известны пористая структура катализатора и эффективный коэффициент диффузии.

Этот путь определения $\alpha_{об}$ может потребовать значительных дополнительных исследований, но зато полученные результаты будут иметь общее значение и могут надежно использоваться для определения оптимальных условий проведения процесса и размеров контактного аппарата.

Нецелесообразно пытаться воспроизвести в лаборатории каталитическую реакцию, также осложненную наложением процессов переноса вещества и тепла, как это имеет место в промышленных аппаратах. Это невыполнимо сколько-нибудь строго, так как условия подобия химического превращения и процессов переноса вещества и тепла несовместимы. Кроме того, полученный таким путем результат имел бы лишь частное значение и не мог бы быть обобщен на другие условия проведения реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Апфельбаум Л. Е., Темкин М. И. // Журн. физ. химии. — 1948. — Т. 22, № 2. — С. 179—195; Докл. АН СССР. — 1950. — Т. 74, № 5. — С. 963—966.
2. Боресков Г. К., Слинко М. Г. // Хим. пром-сть. — 1960. — № 3. — С. 193—200; Chem. Eng. Sci. — 1961. — V. 14. — P. 259—273.
3. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1945. — Т. 19, № 1/2. — С. 92—95.
4. Horiuti Y. // J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. — 1957. — V. 15. — P. 1.
5. Боресков Г. К. // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 129, № 3. — С. 607—609.
6. Чирков Н. М. Дис. ... докт. хим. наук. — М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1959.
7. Boudart M. // Chem. Eng. Progr. — 1961. — V. 57, N 8. — P. 33—41.
8. Темкин М. И., Киперман С. Л., Лукьянова Л. И. // Докл. АН СССР. — 1950. — Т. 74, № 4. — С. 763—766.
9. Боресков Г. К., Слинко М. Г., Филиппова А. Г. // Докл. АН СССР. — 1953. — Т. 92, № 2. — С. 353—355.

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

[Вестник АН СССР. — 1964. — № 5. — С. 47—56]

Развитие химической промышленности — осуществление производства новых веществ и материалов, создание новых технологических методов, освоение более дешевых и доступных сырьевых ресурсов — в сильнейшей степени зависит от быстроты реализации в промышленном масштабе результатов лабораторных исследований.

Я остановлюсь на научных основах этой проблемы — закономерностях перехода от результатов исследования химических реакций в малых объемах к химическим превращениям в больших аппаратах, т. е. законах масштабного перехода для химических процессов.

Скорость собственно химического превращения не зависит от размеров реакционной системы. Но протекание химической реакции приводит к изменению состава, а в подавляющем большинстве случаев (в результате положительного или отрицательного теплового эффекта) — также и к изменению температуры. Следствием этого является возникновение процессов переноса вещества и тепла, скорость которых весьма существенно зависит от размеров системы. Состав же и температура, в свою очередь, очень сильно влияют на скорость химической реакции.

В результате протекание химического процесса в целом находится в сложной зависимости от размеров аппарата. Изменение размера реактора может значительно изменить как общую скорость превращения реагирую-

щего вещества, так и соотношение скоростей реакции, приводящих к выходу различных продуктов, т. е. избирательность процесса. Дополнительные осложнения возникают при очень широко используемых в промышленности реакциях гетерогенного катализа, для которых существенны процессы переноса вещества и тепла между реакционной смесью и поверхностью катализатора.

В ряде областей науки и техники задача масштабного перехода решается на основе теории подобия. Эта теория позволяет установить комплексы величин, так называемые критерии подобия, равенство которых является условием тождества протекания процесса в аппаратах разного размера. К сожалению, для химических процессов методы теории подобия неприменимы из-за несовместимости условий подобия химических и физических составляющих процесса.

В настоящее время в химической промышленности для масштабного перехода используется преимущественно эмпирический метод постепенного увеличения размеров аппаратов через длинный ряд так называемых укрупненных, пилотных, опытных и полужаводских установок. Этот метод не может обеспечить быстрый прогресс химической промышленности, во-первых, потому, что он слишком долгов (часто занимает десять лет и более), а во-вторых, вследствие того, что этот эмпирический путь не приводит к оптимальному решению, а иногда может даже завести исследователя в тупик.

Успехи вычислительной техники, появление цифровых и аналоговых электронных вычислительных машин сделали реальным другой путь масштабного перехода для химических процессов. Его можно назвать методом математического моделирования. В противоположность эмпирическому методу при математическом моделировании исследования закономерностей химических превращений надо проводить при полном отсутствии связанных с процессами переноса искажений, а переходя к аппаратам большого размера, учитывать их математическим путем, решая системы уравнений, включающих закономерности как физических, так и химических составляющих процесса.

Применение метода математического моделирования не исключает полужаводских испытаний новых процессов, которые необходимы для накопления продукта, проверки устойчивости катализатора и материалов аппаратуры, уточнения коэффициентов и т. п. Однако принципиальные решения о типе промышленных химических реакторов, основных размерах, количестве катализатора и оптимальном режиме могут быть найдены путем математического моделирования на основании правильно проведенных лабораторных исследований.

Для применения метода математического моделирования необходимо знать с достаточной точностью закономерности собственно химического превращения, выражаемые в виде кинетических уравнений, отражающих зависимость скорости химического превращения от состава реакционной смеси, температуры, давления и свойств катализатора. Эти закономерности не могут быть предсказаны теоретически и должны определяться экспериментально.

Исследованию кинетики практически важных реакций было посвящено большое число работ. Однако уже первые попытки применить метод математического моделирования показали, что имеющиеся кинетические данные часто недостаточны. Во многих случаях они отвечают слишком узкой области изменения концентраций, не учитывают образования ряда побочных продуктов, не соответствуют стационарному состоянию катали-

затора. Это не представляет, однако, серьезного препятствия для широкого использования метода математического моделирования. Уже разработаны удобные и точные методы исследования кинетики химических превращений, позволяющие получить необходимые кинетические данные в достаточно короткий срок. Надо подчеркнуть, что выявление кинетических закономерностей требует несравненно меньших затрат времени и средств, чем проведение даже самых простых укрупненных испытаний.

Сочетание уравнений кинетических закономерностей для собственно химического превращения с известными зависимостями для процессов переноса вещества и тепла, с краевыми условиями, а для нестационарных процессов — с начальными условиями образует математическое описание процесса. Для стационарного состояния аппаратов полного смешения математическое описание сводится к простым алгебраическим уравнениям, для аппаратов идеального вытеснения это обыкновенные, нелинейные дифференциальные уравнения. При необходимости учета изменения температуры и концентраций в поперечном сечении математическое описание складывается из дифференциальных уравнений в частных производных¹:

$$\begin{cases} \frac{D d^2 C}{dl^2} - V \frac{dC}{dl} - K f(C) \left[1 - \frac{\Phi(C)}{K_p} \right] = 0 \\ \lambda \frac{d^2 T}{dl^2} - V C_v \frac{dT}{dl} + Q K f(C) \left[1 - \frac{\Phi(C)}{K_p} \right] - \alpha S (T - T_0) = 0 \end{cases}$$

$$l = 0 \quad D \frac{dC}{dl} = V (C - C_n) \quad l = l_k \quad \frac{dC}{dl} = 0$$

$$\lambda \frac{dT}{dl} = V C_v (T - T_n) \quad \frac{dT}{dl} = 0.$$

Для сложных реакций (а таких большинство) математическое описание должно содержать уравнения баланса всех независимо образующихся веществ. В этом случае математическое описание удобно представить в матричной форме. Для решения задач, связанных с регулированием и чувствительностью процесса к колебаниям граничных значений параметров, надо пользоваться математическим описанием динамического режима, включающим производные концентраций и температуры по времени.

Решение уравнений математического описания иногда довольно громоздко, но с помощью электронной вычислительной техники может быть выполнено в большинстве случаев без большой затраты машинного времени. Цифровые электронные вычислительные машины позволяют решать

¹ Условные обозначения в формулах здесь и далее: C — концентрация реагирующего вещества, C_n — начальная концентрация реагирующего вещества, C_v — теплоемкость реакционной смеси, C_k — теплоемкость катализатора, D — коэффициент диффузии, E — энергия активации, $f(C)$ — функциональная зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси, K — константа скорости реакции, K_p — константа равновесия, l — длина реакционной зоны до рассматриваемого сечения, l_k — полная длина реакционной зоны, M — молекулярность реакции, $P_{\text{опт}}$ — оптимальное давление, T — температура, T_n — начальная температура реакционной зоны, T_0 — температура охлаждающей среды, Q — теплота реакции, Q_p — количество тепла, выделяющееся в реакционной зоне в результате реакции, Q_T — количество тепла, отводимое от реакционной зоны, R — газовая постоянная, S — поверхность теплоотвода, V — линейная скорость реакционной смеси, W — объемная скорость реакционной смеси, X — степень превращения, α — коэффициент теплопередачи, λ — коэффициент теплопроводности, $\Phi(C)$ — выражение закона действия масс для числа молекул, входящих в состав активного комплекса.

практически все задачи, возникающие при расчете химических реакторов. Они обеспечивают высокую точность и позволяют выполнять логические операции. Для решения многих задач удобно использовать аналоговые машины, в которых создается электрическая схема, подчиняющаяся уравнениям, тождественным уравнениям математического описания химического процесса. Изменение электрических параметров моделирует, таким образом, изменение концентраций реагирующих веществ и температуры в химических реакторах. Преимуществом аналоговых машин являются наглядность решения, простота подготовки задачи и удобство вариации отдельных параметров. В качестве иллюстрации рассмотрим результаты моделирования процесса получения окиси этилена в трубчатом аппарате с неподвижным слоем катализатора, полученные с помощью аналоговой машины МН-14². Математическое описание этого процесса включает параллельные реакции образования окиси этилена и полного сгорания этилена. Кривые изменения температуры и степени превращения по слою катализатора непосредственно выдаются машиной при различных значениях параметров математического описания (рис. 1). Расчетные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментальными. Надо заметить, однако, что точность аналоговых машин пока еще мала и для некоторых целей недостаточна. Очень перспективно для моделирования химических реакторов применение спаренных цифровой и аналоговой машин.

Рассмотрим более последовательно задачи, решаемые с помощью математического моделирования.

Необходимые данные для выбора типа реактора и условий реализации процесса могут быть получены на основе качественного анализа свойств решений уравнений математического описания. Важнейшей задачей при этом является определение области существования решений и их числа, а также анализ устойчивости стационарных решений. Для гомогенных химических реакций эти задачи были впервые поставлены и решены Н. Н. Семеновым и его учениками. Некоторые задачи, интересные для химических реакторов, были сформулированы и приближенно решены Д. А. Франк-Каменецким и О. М. Тодесом.

Анализ свойств решений уравнений математического описания необходим для определения той области условий, в которой вообще возможно проводить данный химический процесс.

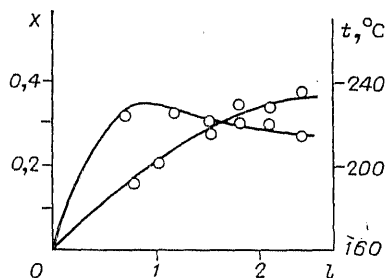


Рис. 1.

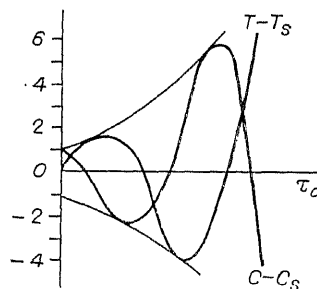


Рис. 2.

² Это исследование, а также и все описанные далее выполнены в лаборатории моделирования Института катализа (руководимой доктором технических наук М. Г. Слинько) совместно с Институтом математики и Вычислительным центром СО АН СССР.

Для экзотермических реакций, осуществляемых при температурах более низких, чем температура адиабатического разогрева (путем отвода каким-либо способом части тепла реакции), решающее значение приобретает определение устойчивости возможных стационарных состояний.

Если математическое описание в динамическом режиме включает лишь обыкновенные дифференциальные уравнения, то критерии устойчивости могут быть выведены в общей форме подобно анализу устойчивости движения в механике, где эта задача была решена А. М. Ляпуновым. Применение метода Ляпунова приводит к выводу, что для устойчивости экзотермического химического процесса необходимо соблюдение двух условий:

$$\begin{aligned} 1) \quad \frac{dQ_T}{dT} &> \frac{dQ_P}{dT}; \\ 2) \quad \frac{dQ_T}{dT} &> \frac{Q_{PE}}{RT^2} - [\lambda(C_v + [C_K]) \left\{ 1 + (C_N - C) \frac{\Phi \ln f(C)}{\Phi C} \right\}] \end{aligned}$$

Первое условие означает, что для устойчивости процесса прирост тепловыделения в результате реакции с повышением температуры должен быть меньше прироста теплоотвода. Если возникает флуктуация температуры, например повышение, то при соблюдении первого условия теплоотвод становится больше тепловыделения и процесс самопроизвольно возвращается в стационарное состояние.

Несколько сложнее сформулировать физический смысл второго условия устойчивости.

Если второе условие устойчивости не выполняется (при выполнении первого условия), то возникает колебательный режим реактора с нарастающей амплитудой колебаний. Это иллюстрируется следующим графиком, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — отклонения температуры и концентрации реагирующего вещества от стационарных значений (рис. 2). Случайное повышение температуры при этом благодаря выполнению первого условия устойчивости должно самопроизвольно уменьшаться. Но повышение температуры вызывает увеличение скорости реакции, а следовательно, снижение концентрации реагирующего вещества. Когда температура приблизится к стационарному значению, это снижение концентрации прекратится. Однако оно вызывает снижение скорости реакции и в результате этого понижение температуры. Понижение температуры за пределы стационарного значения приводит к росту концентрации выше стационарного уровня и т. д. Если не выполняется второе условие устойчивости, то амплитуды этих колебаний непрерывно возрастают и осуществление химического процесса становится невозможным. Надо заметить, что для реакций гетерогенного катализа благодаря высокой теплоемкости единицы реакционного объема второе условие устойчивости всегда соблюдается при выполнении первого. Для гомогенных же реакций область неустойчивого колебательного режима вполне реальна, и ее возможность обязательно должна учитываться при выборе режимов химических реакторов.

Если экзотермическая реакция протекает при температуре T , а отвод тепла осуществляется средой с температурой T_0 , то первое условие устойчивости налагает следующее ограничение на разность температур:

$$T - T_0 < \frac{RT^2}{E} \left[1 + (C_N - C) \frac{\Phi \ln f(C)}{\Phi C} \right].$$

Второй член в скобках является некоторой функцией концентраций реагирующего вещества, зависящей от кинетики реакции.

Аналогичные ограничения, обязательные для устойчивости процесса, могут относиться к разности температур внутри реактора и охлаждающей среды, поверхности твердого катализатора и реакционной смеси, центра и периферии зерен катализатора и т. п. Обычно эта разность невелика, что в значительной степени ограничивает допустимые температурные режимы химических реакторов. Рассмотрим в качестве примера реактор полного смешения, т. е. с одинаковыми во всем объеме температурой и составом реакционной смеси, с теплоотводом через стенку.

Реакторы такого типа могут быть использованы для ряда важных промышленных процессов, осуществляемых в псевдооживленном слое катализатора: окисление этилена в окись этилена, получение нитрила акриловой кислоты из пропилена и аммиака, синтез винилацетата из уксусной кислоты и ацетиленов и др. Для процесса получения окиси этилена допустимая разность температур при малых степенях превращения составляет всего 30°C . Но малая допустимая разность температур означает необходимость увеличения поверхности теплообмена для отвода тепла реакции, а значит, усложнение конструкции и удорожание реактора. Перед теорией возникает поэтому задача не только указать пределы допустимых режимов, но и найти средство преодоления этого ограничения с целью упрощения и удешевления химических реакторов. Таким средством является принудительная стабилизация их режима в области неустойчивости. Если употребить автоматическое устройство, меняющее количество отводимого тепла в соответствии с изменением температуры в реакторе (путем изменения поверхности теплоотвода, температуры охлаждающей среды или иным способом), то процесс может быть сделан устойчивым и в области невыполнения условий 1 и 2.

Для возможности такой регулировки необходим, конечно, запас поверхности теплообмена, тем больший, чем дальше отстоит желаемый режим от границы устойчивой области. Этот запас зависит также от величины флуктуаций и быстроты реакции управляющего устройства. Теория позволяет оценить предел отклонения от границ области устойчивости, при повышении которого увеличение запаса поверхности, необходимого для регулирования, становится больше выигрыша от увеличения разности температур. Принудительная стабилизация неустойчивых режимов является одним из перспективных методов усовершенствования конструкции и увеличения производительности химических реакторов.

Условия устойчивости надо учитывать и при выборе схем теплообмена в химических реакторах. Простейшим примером может служить реактор с противоточным внутренним теплообменом (рис. 3).

Анализ математического описания показывает, что в этом случае при одной и той же температуре входа реакционной смеси в теплообменные трубки возможны три стационарных режима, отвечающие различным температурам реакционного пространства. Наиболее высокотемпературный режим устойчив, но обычно неприемлем, так как превышает допустимый предел температуры, определяемый устойчивостью катализатора, возникновением

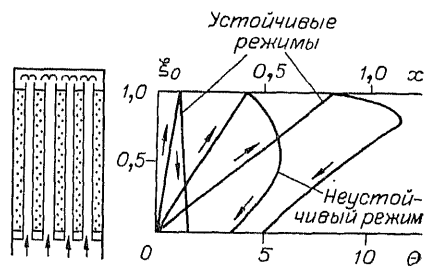


Рис. 3.

нежелательных побочных реакций и т. п. Устойчив также и низкотемпературный режим. Средний же режим, часто наиболее привлекательный по температурам реакционной зоны, неустойчив. Иногда он является тем тушиком, куда заводит проектировщиков чисто эмпирический метод масштабного перехода. Дело в том, что средний неустойчивый режим стационарен и, следовательно, удовлетворяет элементарным проверочным расчетам теплового баланса и интенсивности теплообмена. Только анализ решений на основе математического описания показывает, что этот режим неустойчив и не может быть положен в основу проектирования промышленных реакторов.

Следующий круг задач связан с нахождением из числа возможных устойчивых решений наиболее выгодных, оптимальных. Критерии оптимальности зависят от конкретных условий задачи. Для простых реакций это обычно достижение максимальной скорости реакции при заданной конечной степени превращения, для сложных реакций — максимальный выход определенного, наиболее ценного продукта при заданной общей скорости превращения и т. п. Эти кинетические или технологические оптимальные условия являются основой для последующих техникоэкономических расчетов, учитывающих конкретные экономические показатели всего рассматриваемого производства.

Число параметров, для которых должны быть найдены оптимальные значения, в химических реакторах довольно велико. Это температура как в реакционном объеме, так и в других точках реактора, состав реакционной смеси, гидродинамический режим в реакторе, соотношение основных геометрических размеров реактора и многие другие.

Для оптимизации химических процессов могут быть использованы различные математические методы. В простейших случаях могут быть применены классические методы нахождения экстремума. Таким путем были найдены в общей форме оптимальные температуры для обратимых экзотермических реакций, к числу которых относятся основные реакции таких крупнейших промышленных процессов, как производство серной кислоты, синтез аммиака, получение водорода и др. На рис. 4 приведены оптимальные температуры для реакции окисления двуокиси серы, лежащей в основе контактного метода производства серной кислоты. На оси ординат отложена температура, на оси абсцисс — логарифм скорости реакции. При низких температурах скорость обратной реакции невелика, и наблюдаемая скорость возрастает с повышением температуры в соответствии

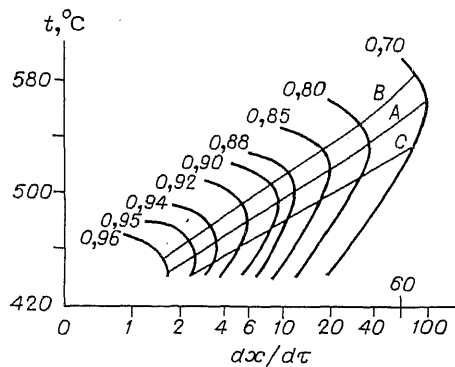


Рис. 4.

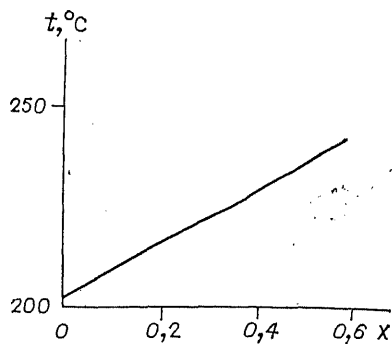


Рис. 5.

с законом Аррениуса. При очень же высоких температурах скорость обратной реакции с повышением температуры возрастает больше, чем скорость прямой реакции, и наблюдаемая скорость снижается. Этим и обусловлено появление максимума скорости реакции при определенной оптимальной температуре. Чем выше степень превращения, тем ниже оптимальная температура. В целом для процесса существует оптимальная кривая изменения температуры, отвечающая определенному снижению температуры с ростом степени превращения. Осуществление процесса в соответствии с этой оптимальной кривой позволяет в несколько раз увеличить производительность реактора по сравнению с изотермическим режимом. Аналогичные результаты были получены для ряда других обратимых экзотермических реакций. Следующее аналитическое выражение позволяет вычислять оптимальные температуры ($T_{\text{опт}}$) для любой обратимой экзотермической реакции:

$$T_{\text{опт}} = T_p - \frac{\frac{R}{MQ} T_p^2 \ln \frac{E - MQ}{E}}{1 + \frac{RT_p}{MQ} \ln \frac{E + MQ}{E}}$$

Здесь T_p — равновесная температура для данной степени превращения, E — энергия активации, Q — теплота реакции, M — молекулярность реакции.

Оптимальный температурный режим существует и для некоторых необратимых реакций. Так, если параллельно с основным превращением протекает побочная реакция с более высокой энергией активации, то оптимальным является температурный режим, отвечающий повышению температуры с ростом степени превращения. На рис. 5 представлена оптимальная кривая изменения температуры со степенью превращения для реакции получения окиси этилена окислением этилена на серебряном катализаторе. Побочной реакцией является полное окисление этилена до углекислоты и воды. Приведенная кривая отвечает конечной степени превращения этилена 0,6 и избирательности 0,65. Оптимальный режим позволяет увеличить съем продукта с единицы объема катализатора в 2,6 раза по сравнению с наиболее выгодным изотермическим режимом. Кривая на рис. 5 получена методом вариационного исчисления. Для определения оптимальных температурных режимов можно применять также методы динамического программирования и принцип максимума Понтрягина. Последний особенно удобен, когда оптимальные значения лежат на границе области допустимых значений данного параметра.

Аналогично определению оптимальной температуры могут быть найдены и оптимальные давления реакционной смеси. Так, если порядок обратимой реакции (n), протекающей с увеличением объема в m раз, больше нуля, то каждой степени превращения отвечает определенное оптимальное давление, при котором скорость реакции максимальна:

$$P_{\text{опт}} = \frac{n}{n+1} K_p \frac{(1-x) [1+(m-1)X]^{m-1}}{X^m}.$$

На рис. 6 приведены оптимальные давления для реакции дегидрирования бутилена в дивинил при 570°C.

С ростом степени превращения оптимальные давления снижаются. В промышленных условиях изменение парциального давления реакционной смеси может быть достигнуто разбавлением водяным паром. Получен-

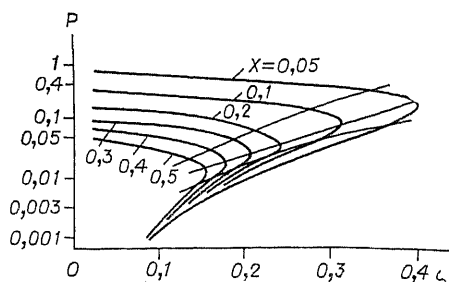


Рис. 6.

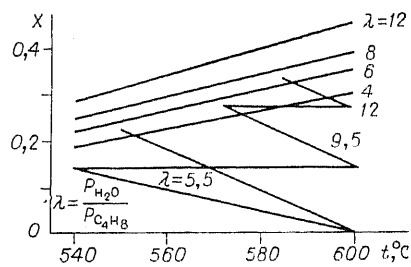


Рис. 7.

ный результат показывает, что это разбавление следует производить не сразу, а постепенно, по мере роста степени превращения. Это позволяет при том же общем расходе пара существенно повысить скорость реакции и выход дивинила (рис. 7).

Полная реализация оптимальных условий ведения реакции не всегда возможна и рациональна вследствие наложения ограничений, связанных с температурными пределами работы катализатора, стремлением к упрощению конструкции реактора, легкости управления и т. п. Так, при окислении двуокиси серы в производстве серной кислоты оптимальная кривая, как было показано выше, отвечает непрерывному снижению температуры с ростом степени превращения. Этот процесс удобно осуществлять в аппаратах с промежуточным теплоотводом. В этом случае оптимальная температурная кривая заменяется ступенчатой линией.

Как видно на рис. 8, этапы адиабатического ведения реакции в неохлаждаемых слоях катализатора чередуются с этапами охлаждения между его слоями. При большом числе слоев (обычно достаточно четырех-пяти слоев) проигрыш в скорости реакции по сравнению со строго оптимальным температурным режимом невелик. Необходимо, однако, найти оптимальное распределение температур, степеней превращения (а следовательно, и количеств катализатора) между слоями, при котором суммарная загрузка катализатора при заданной производительности аппарата и конечной степени превращения была бы минимальной. Эта задача легко решается методом вариационного исчисления или динамического программирования, причем затрата машинного времени электронной вычислительной машины М-20 составляет всего 5 мин. Более громоздко решение той же задачи при замене промежуточного теплообмена добавлением холодного воздуха (рис. 9). Тогда при переходе от одного слоя к дру-

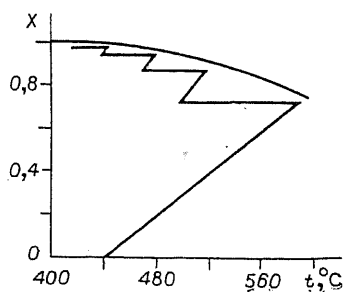


Рис. 8.

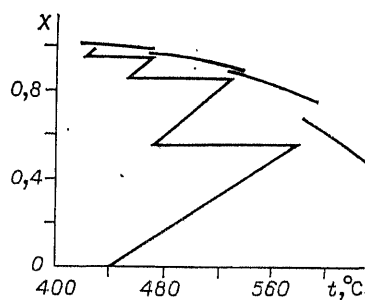


Рис. 9.

тому смещаются кривые равновесных и оптимальных температур, и затрата машинного времени при поисках оптимального режима возрастает до 15 мин.

На основе этих методов оптимизации разрабатываются новые конструкции контактных аппаратов повышенной производительности для переработки газовых смесей с высокой концентрацией двуокиси серы.

Аналогичные задачи оптимизации решаются для многих процессов химической технологии при осуществлении реакций в аппаратах с промежуточным, внутренним или комбинированным теплообменом, с использованием неподвижного или псевдооживленного слоя катализатора. Более сложной и пока не решенной в общей форме проблемой является оптимизация каталитических процессов при переменной активности катализатора. Если изменение активности происходит медленно по сравнению со скоростью химического превращения, то процесс можно рассматривать как «квазистационарный», но каждому значению активности катализатора будет отвечать особое оптимальное распределение в реакторе значений температуры и других параметров. Требуется найти наиболее выгодное изменение во времени значений всех параметров процесса для получения лучших суммарных показателей за весь цикл работы катализатора.

На основе анализа устойчивости и поисков оптимального решения может быть выбрана конструкция реактора для заданного химического процесса, найдены оптимальные условия его проведения и рассчитаны основные размеры. Выполнение этой задачи без электронных вычислительных машин практически невозможно. Применение же современной вычислительной техники дает возможность за короткий срок проверить влияние изменений большого числа параметров, что позволяет найти действительно наилучшее решение при выборе конструкции, режима и размеров химического реактора. Кроме того, математическая модель позволяет оценить чувствительность процесса к колебаниям заданных значений параметров и является основой глубокой автоматизации химических реакторов, позволяющей поддерживать наиболее выгодные значения параметров процесса, определяемые на основе анализа работы аппарата.

Таким образом, математическое моделирование можно рассматривать как основной научный метод разработки химико-технологических процессов.

Следует подчеркнуть, что применение математического моделирования предъявляет повышенные требования к лабораторным исследованиям. Они должны быть выполнены в условиях, исключающих наложение процессов переноса, и содержать достаточный объем информации для составления математического описания, справедливого в пределах условий промышленного осуществления процесса. Увеличенный объем лабораторных исследований с избытком окупается легкостью и быстротой перехода к реакторам промышленного масштаба.

Математическое моделирование уже используется при проектировании реакторов для ряда каталитических химических процессов. Рекомендации, сделанные на его основе, оправдались при работе промышленных реакторов дегидрирования бутана в псевдооживленном слое катализатора, получения окиси этилена окислением этилена в неподвижном слое, производства серной кислоты, очистки водорода и аргона от кислорода. На основе математического моделирования разрабатываются новые конструкции реакторов для производства безметанольного формальдегида, дивинила из бутилена, высших спиртов из окиси углерода и водорода, вини-

лацетата, сульфолана, полимеризации этилена, создаются контактные аппараты увеличенной производительности для новых заводов, вырабатывающих аммиак и серную кислоту.

Дальнейшее развитие и широкое использование математического моделирования химических процессов позволит значительно ускорить освоение новых производств и поможет оснастить заводы большой химии аппаратами оптимальной конструкции.

6. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

[*Всесоюзная конференция по химическим реакторам: Теория, моделирование, расчет.* — Новосибирск, 1966. — Т. 4. — С. 607—627]

Существует ряд определений химической кинетики. Содержание моей лекции отвечает наиболее скромному из них. Я ограничусь рассмотрением закономерностей, определяющих зависимость скорости химических реакций от состава реакционной смеси и условий проведения реакции — температуры и давления. При этом я буду преимущественно рассматривать реакции гетерогенного катализа на твердых катализаторах.

Оправданием для включения этой лекции в программу совещания по химическим реакторам служит то, что закономерности химической кинетики являются одним из основных элементов математического описания химических процессов и в случае каталитических реакций являются слишком сложными для того, чтобы можно было довольствоваться их формальным использованием, не пытаясь разобраться в них глубже.

Будем рассматривать вначале истинные скорости химических реакций в отсутствие искажений, связанных с малой скоростью процессов переноса вещества и тепла. Это значит, что состав и температура реакционной смеси у поверхности катализатора такие же, как и в остальной части реакционной системы.

Реакции гетерогенного катализа протекают на поверхности катализатора, поэтому скорость реакции определяется как число молей реагирующего вещества, испытывающих превращение в единицу времени на единице поверхности катализатора:

$$W_s = \frac{g}{S\tau_a}$$

Здесь W_s — скорость реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора; g — число молей вещества, прореагировавших за время τ_a на поверхности катализатора S .

Можно по аналогии с гомогенными реакциями относить скорость реакции к единице объема, умножив величину, отвечающую предыдущему определению, на S_0 — поверхность катализатора в единице объема:

$$W = S_0 \frac{g}{S\tau_a} = \frac{g}{V\tau_a}; \quad S = S_0 V.$$

Здесь W — скорость реакции, отнесенная к единице объема катализатора; V — объем катализатора, в котором за время τ_a прореагировало g молей вещества.

Определенная таким образом скорость реакции удобна для расчета химических реакторов, но при использовании этого определения надо помнить, что скорость реакции гетерогенного катализа пропорциональна не объему, а поверхности. В соответствии с этим относить скорость реакции к единице реакционного объема можно лишь при постоянстве S_0 . Так, например, для реакций во взвешенном слое катализатора количество катализатора в единице объема, а следовательно, и S_0 меняется с увеличением линейной скорости. Скорость реакции в этом случае следует относить к тому объему, который занимает катализатор в неподвижном состоянии.

Для подавляющего большинства непрерывно действующих химических реакторов процесс протекает в динамических условиях и состав реакционной смеси меняется по длине реактора, оставаясь в каждой точке реактора постоянным по времени. Пусть dg_i — количество вещества, реагирующего в единицу времени в объеме dV (рис. 1). Тогда скорость реакции

$$W = -\frac{dg_i}{dV}.$$

Введем исходные параметры в степень превращения x :

$$x = \frac{g_i^0 - g_i}{g_i^0}; \quad g_i = g_i^0(1 - x); \quad g_i^0 = V^0 C_i^0 = 0,045 V^0 \gamma_i^0;$$

$$W = g_i^0 \frac{dx}{dV} = V^0 C_i^0 \frac{dx}{dV} = C_i^0 \frac{dx}{d\tau} = 0,045 \gamma_i^0 \frac{dx}{d\tau};$$

$$\tau = \frac{V}{V^0}.$$

Здесь V^0 — объем исходной реакционной смеси, поступающей в реактор в единицу времени, отнесенный к нормальным условиям; g_i^0 и C_i^0 — число молей и молярная концентрация компонента в исходной смеси; g_i и C_i — то же в рассматриваемом сечении реактора. Индекс i относится к исходному компоненту, выбранному для характеристики скорости реакции. γ_i^0 — молярная доля этого компонента в исходной смеси. Новая переменная τ имеет размерность времени, и ее часто называют временем контакта. В случае гомогенной реакции, протекающей без изменения объема и при постоянстве температуры вдоль реактора, значение этой переменной действительно пропорционально времени пребывания реакционной смеси в рассматриваемом объеме реактора. Вообще же, вследствие возможного изменения числа молекул в результате реакции, изменения температуры или палиция твердого катализатора, занимающего часть реакционного объема, τ может значительно отличаться от действительного времени прохождения реакционной смеси через рассматриваемый объем реактора. Отождествление τ с действительным временем пребывания в реакционном объеме, встречающееся в некоторых исследованиях, может приводить к значительным ошибкам. Так, например, при более рыхлом расположении катализатора в реакционном объеме действительное время пребывания

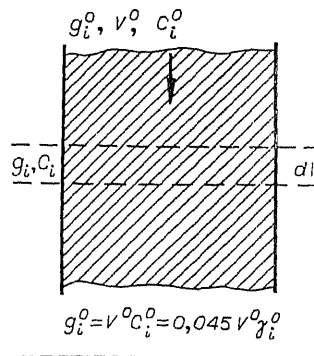


Рис. 1.

возрастает, вследствие увеличения доли свободного объема, количество же реагирующего вещества уменьшается из-за уменьшения S_0 . То же относится к поправкам на изменение температуры и давления в реакционном объеме.

Используя в качестве независимой переменной τ , кинетическое уравнение необратимой реакции гетерогенного катализа можно выразить в следующей форме:

$$W = C_i^0 \frac{dx}{d\tau} = f(C_i T),$$

где T — температура.

В некоторых случаях удается разделить зависимость от T и C_i . Зависимость от температуры обычно подчиняется уравнению Аррениуса

$$W = C_i^0 \frac{dx}{d\tau} = K_0 e^{-E/RT} f(C_i),$$

где E — энергия активации и R — газовая постоянная.

Поскольку реакции гетерогенного катализа протекают через промежуточное поверхностное взаимодействие с катализатором, их скорость должна зависеть как от объемных концентраций реагирующих веществ (C_i), так и от поверхностных концентраций (θ_i) хемосорбированных частиц, принимающих участие в отдельных стадиях каталитического процесса:

$$W = Kf(C_i \theta_i). \quad (1)$$

Поверхностные концентрации θ_i могут при этом весьма сложным образом зависеть от объемных концентраций.

Первая попытка построения общей схемы возможных форм кинетических уравнений гетерогенного катализа связана с именами Лэнгмюра и Хиншельвуда. Она основывается на некоторых упрощающих предположениях. Во-первых, предполагается, что поверхность твердого катализатора содержит определенное число одинаковых мест, каждое из которых может удерживать при хемосорбции одну молекулу или атом, причем взаимное влияние адсорбированных частиц отсутствует. Систему, удовлетворяющую этому предположению, Темкин предложил называть идеальным адсорбированным слоем. Тогда, учитывая, что в каталитической реакции могут участвовать как хемосорбированные частицы, так и молекулы, налетающие на них из газовой фазы, приходим к следующему выражению для скорости реакции:

$$W = K \prod_i C_i^{n_i} \cdot \prod_i \theta_i^{m_i} \theta_0^l, \quad (2)$$

где θ_0 — число свободных мест на поверхности катализатора. Второе упрощение основывается на предположении, что поверхностные концентрации являются равновесными по отношению к объемным. Тогда в соответствии с уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\theta_i = \frac{b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i}; \quad \theta_0 = \frac{1}{1 + \sum b_i C_i}$$

и уравнение для скорости реакции может быть представлено как

$$W = K \prod_i C_i^{n_i} \prod_i \left(\frac{b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i} \right)^{m_i} \cdot \left(\frac{1}{1 + \sum b_i C_i} \right)^l. \quad (3)$$

Если адсорбция осуществляется с диссоциацией на r_i частиц, то

$$\theta_i = \frac{\sqrt[r_i]{b_i P_i}}{1 + \sum \sqrt[r_i]{b_i P_i}}.$$

Число частиц, участвующих в элементарном акте реакций гетерогенного катализа, так же как и для гомогенных реакций, невелико. Поэтому показатели n_i , m_i и l равны малым целым числам, чаще всего 0 или 1, редко 2. Кинетические уравнения поэтому обычно не очень сложны. Дальнейшее упрощение связано с возможностью пренебрежения малыми членами в знаменателях выражений для θ .

В это уравнение входят адсорбционные коэффициенты b_i , зависящие от температуры:

$$b_i = b_0 e^{\frac{\lambda}{RT}}, \quad (4)$$

где λ — теплота адсорбции.

Вследствие этого температурная зависимость скорости реакции, вообще говоря, не подчиняется уравнению Аррениуса. Только в том случае, когда в знаменателе выражений для θ можно пренебречь всеми членами кроме одного, становится справедливым уравнение Аррениуса, но E приобретает более сложный смысл и называется кажущейся энергией активации.

В табл. 1 приведены некоторые кинетические уравнения этого типа, предложенные различными исследователями.

Более сложные уравнения, например предложенные Баландиным для гидрирования [5], предполагают наличие двух сортов мест на поверхности, на каждом из которых происходит адсорбция только одного из участников реакции. Многие из этих выражений хорошо аппроксимируют экспериментальные данные, но обычно лишь в ограниченном интервале изменения концентраций и температуры.

Кинетические уравнения Лэнгмюра — Хиншельвуда широко используются при расчете каталитических реакторов, особенно в работах амери-

Т а б л и ц а 1

Кинетические уравнения типа Лэнгмюра — Хиншельвуда

Каталитическая реакция	Кинетическое уравнение	Авторы
Крекинг углеводородов на алюмокремниевом катализаторе	$W = \frac{K b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + \sum b_i C_{i\text{пр}}}$	А. В. Фрост [1]
Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты на ацетатах	$W = K \frac{C_{C_2H_2}}{1 + b C_{CH_3COOH}}$	И. Б. Васильев, А. Н. Гельбштейн, И. Н. Толстикова, Дао Ван Тьонг [2]
Конверсия метана с водяным паром на никелевом катализаторе	$W = K \frac{C_{CH_4}}{1 + b_1 \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}} + b_2 C_{CO}}$	И. М. Бодров, Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин [3]
Получение акролеина окислением пропилена	$W = K \frac{C_{O_2}}{1 + b (C_{\text{акр}} + C_{H_2O})}$	М. Я. Рубаник, Я. Б. Гороховатский [4]

канских исследователей, но часто без достаточного экспериментального обоснования.

Одно время значительное внимание уделялось интегрированию кинетических уравнений рассматриваемого вида. Примером могут служить известные уравнения Фроста [1, 6] для одного и двух реагирующих веществ. Позже ряд уравнений был предложен Панченковым [7]. Эти уравнения получены интегрированием частных форм уравнений (3), предполагая постоянство температуры в реакционном объеме и учитывая изменение объема реакционной смеси в результате реакции. В настоящее время потребность в интегрированных формах кинетических уравнений постепенно исчезает. Действительно, для расчета химических реакторов методами математического моделирования нужны кинетические уравнения в дифференциальной форме. Интегрированные формы кинетических уравнений нужны лишь для обработки экспериментальных данных, полученных в проточных установках. При кинетических исследованиях последние быстро заменяются циркуляционными с безградиентными реакторами. Для обработки результатов, полученных в этих установках, кинетические уравнения в интегрированном виде не нужны.

Если нельзя скорости всех этапов, кроме одного, рассматривать достаточно быстрыми, то одно из θ будет определяться не адсорбционным равновесием, а условием равенства скоростей образования и расходования хемосорбированных частиц. Подстановка этого стационарного значения в (2) приводит к уравнениям, сходным по форме с (3), но с иным физическим смыслом коэффициентов. Примерами могут служить кинетические уравнения окисления изопропилового спирта в ацетон [8] и этилена в окись этилена [9], где стационарной является степень покрытия поверхности кислородом и окисью этилена:

$$W = K \frac{C_{\text{сп}}}{1 + a \frac{C_{\text{сп}}}{C_{\text{O}_2}} + b C_a};$$

$$W = K \frac{C_{\text{эт}}}{1 + a \frac{C_{\text{эт}}}{C_{\text{O}_2}} (1 + b C_{\text{оэ}}) + d C_{\text{эт}} + b_2 C_{\text{оэ}} + b_3 C_{\text{H}_2\text{O}} + b_4 C_{\text{CO}_2}}.$$

Коэффициент a в первом уравнении и a и d во втором не являются адсорбционными, а представляют собой комбинацию кинетических коэффициентов стадий образования и превращения неравновесных поверхностных продуктов промежуточного взаимодействия с катализатором.

Несмотря на широкое распространение уравнений типа (3), оказалось, что они не в состоянии объяснить многих экспериментальных данных, как, например, зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и продуктов в степенях с дробными показателями.

Это доказывает, что сделанные упрощающие предположения не всегда допустимы. Было предложено на основании ряда косвенных данных учитывать зависимость энергии поверхностного взаимодействия от заполнения поверхности, что может быть связано как с неоднородностью различных участков поверхности, так и с взаимодействием адсорбированных частиц. Неравноценность энергии связи на различных местах поверхности катализатора приводит к различию энергий активации реакции, протекающей на этих участках, а следовательно, и к различию констант скорости. Уравнение (2) может быть применено в этом случае только к беско-

нечно малым совокупностям участков поверхности, внутри которых можно пренебречь различием свойств. Общая скорость реакции равна сумме скоростей для всех участков:

$$W = \int_0^S K_s f(C_i, \theta_{is}) dS, \quad (5)$$

где θ_{is} — равновесные степени заполнения для разных мест поверхности; dS — доля участков с данными свойствами. Скорость реакции и форма кинетического уравнения в этом случае должны зависеть от характера изменения теплот сорбции и энергии активации по поверхности. Предположив линейное изменение этих величин и среднее заполнение основной части поверхности, на которой протекает каталитическая реакция, Темкин показал, что суммарная скорость реакции оказывается в этом случае пропорциональной концентрациям участников и продуктов реакции в степенях с дробными показателями. На этой основе было выведено известное кинетическое уравнение Темкина — Пыжева для синтеза аммиака, а также уравнения конверсии окиси углерода, окисления двуокиси серы на платиновых катализаторах, изотопного обмена и другие, оказавшиеся справедливыми в широком интервале изменений соотношения реагентов и глубины превращения.

Следует отметить, однако, что и при этом более общем подходе катализатор по-прежнему рассматривается как неменяющаяся составная часть реакционной системы, скорее, как место протекания реакции, чем ее активный участок. В действительности же твердые катализаторы подвержены воздействию реакционной системы. При этом каждому составу реакционной смеси отвечает определенный, стационарный состав катализатора, зависящий от соотношения скоростей воздействия на катализатор отдельных участников реакции. Так, для многих окисных катализаторов, ускоряющих реакции окисления, относительное содержание металла в форме более высокой валентности существенно меняется с изменением состава реакционной смеси. На рис. 2 приведено соотношение между пяти- и четырехвалентным ванадием в катализаторах окисления двуокиси серы в зависимости от глубины превращения. Изменение состава, естественно, должно сказываться на изменении свойств катализатора, в том числе и каталитических свойств.

В результате этого влияние состава реакционной смеси на скорость реакции должно проявляться дважды: во-первых, через число столкновений реагирующих частиц с учетом поверхностных концентраций, как это соответствует уравнению (2), и, во-вторых, в результате влияния реакционной смеси на состав и свойства катализатора, т. е. на «константу» этого уравнения [13]. Это приводит к еще более сложной форме кинетического уравнения:

$$W = K(C_i)f(C_i\theta_i). \quad (6)$$

При этом может сказываться и неоднородность поверхности, но весьма возможно, что многие зависимости, для объяснения которых привлекалась неоднородность, в действительности вызываются воздействием реакционной смеси на свойства катализатора.

Рассмотрим в качестве примера кинетическое уравнение окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах. Еще в 1937 г. Соколовой и докладчиком [14] для этого процесса было экспериментально найдено сле-

дующее уравнение:

$$W = K C_{O_2} \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_3}} \right)^{0,8}.$$

Первоначально эта форма кинетического уравнения была объяснена на основе предположения о зависимости энергии хемосорбции кислорода от заполнения, аналогично уравнению Темкина — Пыжева для синтеза аммиака. Последующие исследования, установившие значительные изменения состава ванадиевого катализатора в зависимости от состава реакционной смеси, а также указания на каталитическую активность основных компонентов катализатора в расплавленном состоянии привели к выводу, что экспериментально найденная кинетическая зависимость вызвана воздействием реакционной смеси на свойства катализатора. Действительно, если предположить, что лимитирующим этапом окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах является связывание кислорода, а теплота и энергия активации этого этапа зависят от степени восстановления катализатора, то нетрудно прийти к кинетическому уравнению, совпадающему с найденным экспериментально. В последнее время это предположение, выдвинутое нами еще в 1957 г., получило прямое экспериментальное доказательство. Голландские исследователи Марс и Мейссен экспериментально изучили равновесие реакции восстановления ванадиевого катализатора

$$K = \frac{[V^{4+}]^2 P_{SO_3}}{[V^{5+}]^2 P_{SO_2}}$$

и показали, что оно устанавливается достаточно быстро и сохраняется в процессе катализа.

Изменения состава окисных катализаторов в результате вариации состава реакционной смеси обнаружены и при многих реакциях окисления органических соединений. Аналогичные изменения наблюдаются и для других катализаторов. Так, даже в случае металлических катализаторов имеет место проникновение реагирующих веществ, например кислорода или водорода, в количестве нескольких монослоев в приповерхностный слой катализатора. Эта сорбция, зависящая от состава реакционной смеси, существенно меняет каталитические свойства металла. В некоторых случаях это может приводить к любопытным кинетическим парадоксам.

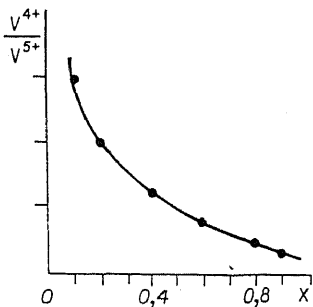


Рис. 2.

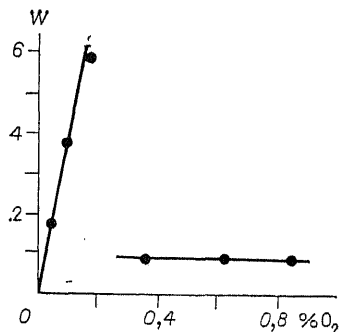


Рис. 3.

Рассмотрим в виде примера простейшую реакцию между веществами А и В. А сорбируется катализатором и реагирует с В из газовой фазы:

$$W_1 = K_1 P_A (1 - \theta) \dots \text{сорбция}$$

$$W_{-1} = K_{-1} \theta \dots \text{десорбция}$$

$$W_2 = K_2 P_b \theta \dots \text{реакция}$$

Из условия стационарности $W_1 - W_{-1} - W_2 = 0$ однозначно находится степень заполнения поверхности:

$$\theta = \frac{K_1 P_A}{K_1 P_A + K_{-1} + K_2 P_b}.$$

Положение усложняется, если в результате сорбции меняются свойства катализатора. Каждой степени покрытия θ отвечает растворение определенного количества вещества А в приповерхностном слое, меняющее свойства катализатора. В результате константы скорости в правой части уравнения (6) становятся функциями θ . Предположим, что энергия активации второй реакции растет линейно с увеличением θ :

$$E_2 = E_{20} + RT\mu\theta; \quad K_2 = K_{20}e^{-\mu\theta},$$

где $\mu > 0$. При малых μ решение всегда однозначно, но при $\mu > 4$ становятся возможными, как показал М. Г. Слинько, три стационарных значения θ , из которых среднее неустойчиво. Таким образом, возможны лишь малые или большие стационарные значения θ , средние же неустойчивы, и с ростом P_A процесс резко переходит из области малых покрытий в область больших.

На рис. 3 показаны результаты экспериментального исследования скорости взаимодействия кислорода с избытком водорода на никелевом катализаторе. С ростом давления кислорода вначале наблюдается увеличение скорости реакции в соответствии с первым порядком, что характерно для области малых заполнений, но при определенном давлении кислорода происходит резкий переход к нулевому порядку, т. е. к высоким заполнениям [16].

Из всего изложенного можно сделать заключение, что на кинетику каталитических реакций оказывает влияние очень большое число факторов и зависимость от них может быть очень сложной. Форма кинетических уравнений не может быть поэтому предсказана теоретически и должна определяться экспериментально. В настоящее время разработаны совершенные методы, позволяющие производить эти исследования достаточно надежно и просто. Приведенные выше примеры показывают, с какой осторожностью надо относиться к экстраполяции кинетических закономерностей за пределы экспериментально исследованной области. В основу математического описания для расчета реакторов должны быть положены кинетические уравнения, экспериментально проверенные во всем интервале изменения параметров (температура, начальный состав реакционной смеси, глубина превращения), возможном при работе реактора.

КИНЕТИКА ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

Лишь в некоторых случаях теория открывает возможность предвидения кинетических закономерностей. Это относится к обратимым реакциям, наблюдаемая скорость которых представляет собой разность скоростей

прямой и обратной реакции:

$$W_{\text{н}} = W_1 - W_2 = f_1(C_i, T) - f_2(C_i, T).$$

Вдали от равновесия функции $f_1(C_i, T)$ и $f_2(C_i, T)$ не связаны между собой и их форма должна определяться экспериментально, вблизи же равновесия они перестают быть независимыми друг от друга. Действительно, в состоянии равновесия наблюдаемая скорость стремится к 0:

$$\lim_{C_i \rightarrow C_i'} \frac{f_2(C_i, T)}{f_1(C_i, T)} = \left(\frac{\varphi(C_i)}{K_p} \right)^M.$$

Здесь C_i' — концентрация в состоянии равновесия; $\varphi(C_i)$ — выражение закона действия масс для одной молекулы реагирующего вещества; K_p — константа равновесия реакции; M — молекулярность реакции, равная числу молекул реагирующего вещества, вступающих в реакцию при превращении одного активного комплекса [17]. Это соотношение приближенно выполняется и при удалении от состояния равновесия, и им можно пользоваться для расчета скорости обратимых реакций:

$$W_{\text{н}} = f_1(C_i, T) \left[1 - \left(\frac{\varphi(C_i)}{K_p} \right)^M \right]. \quad (7)$$

В этом случае достаточно знать форму кинетического уравнения прямой реакции и величину молекулярности реакции. Для вычисления M необходимо раздельно определить скорости или энергии активации прямой и обратной реакции, что не всегда выполнимо. Хориуги и Танака [18] из японского Института катализа предложили более общий метод определения M путем измерения наблюдаемой скорости и скорости изотопного обмена между реагирующим веществом и продуктом. Докладчиком был предложен метод определения M исходя из соотношения между кинетическим и термодинамическим изотопными эффектами [19].

В табл. 2 приведены значения молекулярности и форма кинетических уравнений для некоторых каталитических реакций.

Т а б л и ц а 2

Кинетические уравнения, выведенные при учете изменения энергии связи с заполнением для обратимых реакций в прямом направлении

Каталитическая реакция	Кинетическое уравнение	Авторы
Синтез аммиака на железных промотированных катализаторах	$W = K \frac{C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^{1,5}}{C_{\text{NH}_3}}$	М. И. Темкин, В. М. Пыжков [10]
Окисление двуокиси серы на платине	$W = K \frac{C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,25}}{C_{\text{SO}_3}^{0,5}}$	Г. К. Боресков, В. П. Плигунов [11]
Конверсия окиси углерода на окисно-железном катализаторе	$W = K C_{\text{CO}} \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2}} \right)^{0,5}$	Н. В. Кулькова, М. И. Темкин [12]

Синтез аммиака. $M_{N_2} = 1$.

$$W_H = K_1 \frac{C_{N_2} C_{H_2}^{1,5}}{C_{NH_3}} \left[1 - \frac{C_{NH_3}^2}{K_p C_{N_2} C_{H_2}^3} \right].$$

Окисление двуокиси серы на платине. $M_{SO_2} = 1$.

$$W_H = K_1 \frac{C_{SO_2} C_{O_2}^{0,25}}{C_{SO_3}^{0,5}} \left[1 - \frac{C_{SO_3}}{K_p C_{SO_2} C_{O_2}^{0,5}} \right].$$

Окисление двуокиси серы на ванадиевом катализаторе. $M_{SO_2} = 2$.

$$W_H = K_1 C_{O_2} \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_3}} \right)^{0,8} \left[1 - \frac{C_{SO_3}^2}{K_p^2 C_{SO_2}^2 C_{O_2}} \right].$$

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА И ТЕПЛА

В каталитических реакторах протекание химических превращений сопровождается процессами переноса вещества и тепла, наложение которых может влиять как на наблюдаемую скорость химической реакции, так и на форму кинетических закономерностей. Промышленные катализаторы в большинстве случаев представляют собой пористые зерна с весьма развитой внутренней поверхностью, достигающей десятков и даже сотен m^2/g . На скорость каталитического процесса может оказывать влияние перенос вещества и тепла между потоком реакционной смеси и наружной поверхностью зерен, а также внутри зерен катализатора.

При проектировании и оптимизации химических реакторов методами математического моделирования можно исходить непосредственно из истинной кинетики каталитической реакции, включая в математическое описание уравнения переноса вещества и тепла к поверхности и внутри зерен катализатора, а также между зернами во всем объеме реактора. В некоторых случаях, особенно для качественного анализа решений, этот общий подход целесообразен. Однако обычно удобнее использовать сначала математическую модель процесса на одном зерне катализатора и выявить кинетические зависимости, включающие влияние этапов переноса. Эти зависимости иногда называют макрокинетикой, что мне не кажется удачным, так как подход к ним не связан с увеличением размеров рассматриваемой реакционной системы.

Кинетические зависимости, установленные для зерна катализатора, могут быть положены в основу математического описания всего каталитического реактора, если рассматривать его с точки зрения протекания химических превращений как квазигомогенную модель. В этом описании сохраняются только уравнения переноса в объеме реактора, но входящие в них коэффициенты должны, конечно, учитывать зернистость слоя. Модель квазигомогенного реактора значительно облегчает нахождение области устойчивых режимов, оптимизацию и определение необходимых размеров реактора.

Установление кинетических зависимостей, учитывающих влияние процессов переноса, может быть в значительной степени выполнено на

основе теоретических закономерностей. В зависимости от соотношения скорости химической реакции и процессов переноса можно выделить ряд областей с различными кинетическими зависимостями, как это впервые показал Зельдович [20]. Важнейшими из них являются области: 1) внешней диффузии, 2) внутренней диффузии, 3) химической кинетики и 4) переходная область между областями химической кинетики и внутренней диффузии.

В области внешней диффузии скорость каталитического процесса равна скорости переноса реагирующего вещества из газового потока к внешней поверхности зерен катализатора. Скорость собственно химической реакции и форма кинетического уравнения влияют лишь на положение границ области, но не на скорость процесса, если внешнедиффузионный режим имеет место. В условиях осуществления промышленных процессов внешнедиффузионный режим реализуется лишь для сильноэзотермических реакций с высокой энергией активации. При этом наступает разогрев поверхности катализатора по сравнению с температурой реакционной смеси. Анализ устойчивости решений показывает, что устойчивым стационарным состояниям отвечают области либо малых разогревов (область химической кинетики), либо очень больших разогревов, близких к максимально возможному (область внешней диффузии). Таким образом, существует резкая граница условий протекания процесса в области внешней диффузии. Кроме высоких значений теплоты реакции и энергии активации, осуществлению внешнедиффузионного режима способствуют большое значение отношения скорости химической реакции (при температуре реакционной смеси) к скорости массообмена и форма кинетического уравнения, при которой скорость реакции, возможно, медленнее снижается с ростом глубины превращения. Количественный анализ условий осуществления внешнедиффузионного режима дан Франк-Каменецким [21] и в более общей и строгой форме Слинько [22]. Если известны кинетические характеристики реакции (форма кинетического уравнения и значение энергии активации), то условия осуществления внешнедиффузионного режима могут быть определены расчетным путем с достаточной точностью.

В области внешней диффузии осуществляются такие важные промышленные процессы, как окисление аммиака, окисление метанола в формальдегид на серебряных катализаторах, поверхностное горение. Интересно, что во внешнедиффузионном режиме могут протекать сложные последовательные реакции с высоким выходом промежуточного продукта. Это связано с тем, что в условиях внешнедиффузионного режима концентрация у поверхности катализатора одного из реагирующих веществ очень мала. Так, при окислении метанола скорость реакции определяется скоростью переноса к поверхности серебра кислорода. Концентрация кислорода у поверхности катализатора поэтому очень мала, метанол же находится в значительном избытке. Благодаря этому образующийся формальдегид не подвергается на поверхности катализатора дальнейшему окислению. При переводе процесса в область химической кинетики концентрация кислорода у поверхности резко возрастает и избирательность снижается.

В области внутренней диффузии реакции протекают на внутренней поверхности зерен катализатора, но по мере углубления внутрь зерна концентрация реагирующих веществ снижается, концентрация продуктов реакции возрастает и скорость реакции соответственно падает. При этом в центральной части зерна скорость реакции близка к нулю, так что реакция преимущественно протекает в периферийном слое зерна определенной толщины. Снижение скорости реакции по мере углубления внутрь

зерна и, соответственно, степень использования внутренней поверхности определяются значением безразмерного параметра

$$\psi = l \sqrt{\frac{W}{D\rho C}},$$

где l — размер зерна; W — скорость реакции, отнесенная к единице внутренней поверхности; ρ — гидравлический радиус сечения зерна; D — коэффициент диффузии; C — концентрация реактанта, диффузия которого протекает наиболее медленно.

Чем больше величина параметра ψ , тем ниже степень использования внутренней поверхности и меньше глубина работающего слоя.

Если глубина работающего слоя мала по сравнению с размером зерна, то степень использования внутренней поверхности приблизительно обратно пропорциональна ψ . Отсюда легко установить, как изменится в области внутренней диффузии наблюдаемая форма кинетического уравнения реакции:

$$W_n \sim W : \sqrt{\frac{W}{C}} = \sqrt{W} \cdot C = \sqrt{K_0} e^{-E/2RT} \sqrt{C f(C_i)}.$$

Порядок по реактанту, диффузия которого протекает наиболее медленно, становится средним между истинным и первым, а порядок по всем остальным компонентам уменьшается в два раза. В два раза снижается и наблюдаемая энергия активации.

подавляющее большинство промышленных каталитических процессов осуществляется не в области внутренней диффузии, а в переходной области между ней и областью химической кинетики. В этой переходной области также имеет место изменение концентраций реактантов и продуктов реакции и уменьшение скорости реакции при углублении внутрь зерна, но в центральной части зерна скорость реакции сохраняет заметную величину. В результате наблюдаемая скорость реакции уже не пропорциональна наружной поверхности зерен и с ростом ψ уменьшается медленнее, чем в области внутренней диффузии. В соответствии с этим наблюдаемая форма кинетических уравнений в переходной области меняется и с уменьшением ψ приближается к истинным кинетическим уравнениям. Выгода осуществления процесса в переходной области по сравнению с областью внутренней диффузии определяется возможностью уменьшить количество загружаемого катализатора без увеличения гидравлического сопротивления. Действительно, в области внутренней диффузии скорость реакции пропорциональна наружной поверхности зерен, удельное же гидравлическое сопротивление также растет приблизительно пропорционально наружной поверхности, но вследствие уменьшения во столько же раз количества катализатора общее гидравлическое сопротивление остается неизменным. Поэтому целесообразно уменьшать размеры зерен до вступления в переходную область. В переходной области скорость реакции начинает расти медленнее, чем наружная поверхность зерен, и дальнейшее уменьшение размера зерен перестает быть выгодным.

Для количественного расчета степени использования внутренней поверхности зерен катализатора как в области внутренней диффузии, так и в переходной области необходимо знать истинное кинетическое уравнение, пористую структуру зерен катализатора и значение коэффициента диффузии. Поры в зернах катализаторов представляют собой промежутки между соединенными друг с другом плотными частицами различного размера

сферической или полиэдрической формы. Диффузия в этих порах в зависимости от их размера может осуществляться по молекулярному механизму (длина свободного пробега определяется столкновениями между молекулами) или по Кнудсену (длина свободного пробега ограничивается столкновениями со стенками пор). В последнем случае коэффициент диффузии зависит от размера пор и оценка его величины с требуемой точностью становится затруднительной, особенно при неоднородной пористой структуре. Еще труднее оценить скорость поверхностной диффузии адсорбированных частиц, но, по-видимому, она не играет существенной роли при каталитических процессах. Для надежности расчетов следует поэтому определять экспериментально эффективный коэффициент диффузии по методу диафрагмы, предложенному Ройтером, или путем исследования зависимости скорости реакции от крупности зерен катализатора. Исходя из этих данных, расчеты использования внутренней поверхности могут быть выполнены с помощью ЭВМ достаточно быстро и с большой точностью.

Дополнительные трудности возникают при наличии вторичной пористой структуры, когда к стенкам крупных пор примыкают более мелкие поры. В этом случае упомянутые методы позволяют оценить коэффициент диффузии только для системы крупных пор. Определение степени использования поверхности тонких пор требует дополнительных кинетических исследований.

В области химической кинетики внутренняя поверхность катализатора используется полностью и концентрации реагентов и продуктов реакции во всем объеме зерна одинаковы и равны их концентрациям в потоке реакционной смеси. Каталитические процессы, продукт которых может испытывать дальнейшие нежелательные превращения на катализаторе, необходимо осуществлять только в области химической кинетики. В этом случае наложение диффузии должно быть исключено, так как повышение концентрации продукта в центральной части зерен снижает избирательность. Каталитические же процессы, дающие устойчивые продукты, не следует проводить в области химической кинетики. Действительно, при использовании всей внутренней поверхности катализатора целесообразно увеличивать размер зерен для снижения гидравлического сопротивления до достижения переходной области, когда степень использования внутренней поверхности начнет снижаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хочу кратко остановиться на вопросе о том, какие кинетические закономерности рациональнее всего использовать при математическом моделировании каталитических процессов. Как я уже упоминал, кинетические зависимости для каталитических процессов не могут быть предсказаны теоретически и должны определяться экспериментально. Но не следует делать отсюда вывод, что для расчета реактора надо довольствоваться любой удобной формой аппроксимации этих экспериментально найденных зависимостей, не вдаваясь в детальный механизм их возникновения. Хотя в пределах исследования интервала изменений параметров такой зависимости достаточно, этот путь изучения кинетики не кажется мне ни наиболее рациональным, ни наиболее экономичным. Гораздо правильнее пытаться раскрыть сущность явления, приводящего к этим зависимостям. Это позволит более полно раскрыть кинетические законо-

мерности, с большей надежностью экстраполировать их за пределы условий эксперимента и частично использовать при выводе кинетических уравнений сходных процессов.

В еще большей степени это относится к кинетическим закономерностям в области наложения диффузионных процессов. В этом случае следует исходить из истинных кинетических закономерностей, найденных в отсутствие влияния процессов переноса вещества и тепла. На их основе, используя значения эффективных коэффициентов диффузии и теплопроводности внутри зерна катализатора, а также коэффициентов массо- и теплопередачи к наружной поверхности зерен, может быть рассчитано протекание каталитического процесса в любых заданных условиях для катализаторов различной пористой структуры. Особенно важно, что на этой основе могут быть решены и задачи выбора оптимальной пористой структуры, размера и формы зерен катализатора.

Глубокое изучение кинетики каталитических процессов позволяет установить общие закономерности, наиболее удобные для составления математических описаний. К сожалению, в настоящее время в этой области имеются существенные пробелы даже для важнейших промышленных процессов. Для реализации широких возможностей, открываемых использованием математических методов для расчетов и оптимизации химических реакторов, необходимы систематические исследования кинетики всех практически важных каталитических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрост А. В. // Вестн. МГУ. — 1946. — № 3/4. — С. 11.
2. Васильева И. Б., Гельбштейн А. И., Толстикова И. Н., Дао Ван Тьонг // Кинетика и катализ. — 1964. — Т. 5, № 1. — С. 144—153.
3. Бодров И. М., Апельбаум Л. О., Темкин М. И. // Кинетика и катализ. — 1964. — Т. 5, № 4. — С. 696—705.
4. Рубаник М. Я., Гороховатский Я. Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. — Киев: Техника. 1964. — 176 с.
5. Баландин А. А. // Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук. — 1945. — № 4. — С. 339—358; Журн. общ. химии. — 1945. — Т. 15, № 9/10. — С. 770—780.
6. Лаппи Ю. П., Фрост А. В. // Журн. физ. химии. — 1951. — Т. 25, № 8. — С. 971—975.
7. Панченков Г. М. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М. 1955. — С. 291—317.
8. Пшежецкий С. Я., Каменецкая С. А. / Там же. — С. 406—429.
9. Куриленко А. И., Кулькова Н. В., Баранова Л. П., Темкин М. И. // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3, № 2. — С. 208—213.
10. Темкин М. И., Пыжев В. М. // Журн. физ. химии. — 1939. — Т. 13, № 7. — С. 851—867.
11. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. — М.—Л.: Госхимиздат, 1954. — 113 с.
12. Кулькова Н. В., Темкин М. И. // Журн. физ. химии. — 1949. — Т. 23, № 6. — С. 695—713.
13. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1958. — Т. 32, № 12. — С. 2739—2747; Там же. — 1959. — Т. 33, № 9. — С. 1969—1975.
14. Боресков Г. К., Соколова Т. И. // Хим. пром-сть. — 1937. — Т. 14, № 17—18. — С. 1241—1250.
15. Mars P., Maessen J. G. H. // Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1965. — V. 1. — P. 266—281.
16. Borekov G. K. // J. Chim. Phys. — 1954. — Т. 51, N 11/12. — P. 759—768.
17. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1945. — Т. 19, № 1/2. — С. 92—95.
18. Horiuti J. // Proc. Japan Acad. — 1953. — V. 29. — P. 160; Tanaka K., Yamamoto O., Matsuyama A. // Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1965. — V. 1. — P. 676—686.

19. Боресков Г. К. // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 129, № 3. — С. 607—609.
20. Зельдович Я. Б. // Журн. физ. химии. — 1939. — Т. 13, № 2. — С. 163—172.
21. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — 280 с.
22. Слинько М. Г., Мулер А. Л. // Кинетика и катализ. — 1961. — Т. 2, № 3. — С. 467—478.

7. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА

[Вестник АН СССР. — 1980. — № 12. — С. 46—54]

Каталитические реакторы — устройства, в которых осуществляются химические превращения под воздействием катализаторов, являются в настоящее время основными аппаратами химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Совершенство их конструкции в значительной степени определяет производственные показатели этих отраслей. Кроме того, развитие промышленности требует создания реакторов все большей единичной мощности. Настоящее сообщение посвящено некоторым новым направлениям в области конструирования каталитических реакторов, а также в области их использования для осуществления наиболее распространенного химического процесса — сжигания топлива.

СТАЦИОНАРНО РАБОТАЮЩИЕ РЕАКТОРЫ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Ограничимся рассмотрением реакторов для процессов гетерогенного катализа. Наиболее широко используются реакторы с неподвижным слоем твердого зернистого катализатора, работающие в стационарном режиме. Основные требования, предъявляемые к конструкции реактора, определяются необходимостью обеспечения оптимальных условий работы катализатора, а также высокой скорости реакции, максимальной селективности, возможности длительной непрерывной работы, малого гидравлического сопротивления и ряда других показателей. Оптимальные условия работы катализатора зависят главным образом от температуры и вытекают из закономерностей кинетики каталитического процесса. Кинетика собственно каталитической реакции должна определяться экспериментально, а влияние процессов переноса вещества и тепла учитываться методами математического моделирования. На основании полученных таким образом данных определяются оптимальный режим, принцип конструкции, основные размеры, устойчивость, параметрическая чувствительность и другие показатели, необходимые для конструирования реактора. В частности, если известна кинетика процесса, то его оптимальные температуры, зависящие от глубины превращения, легко находятся обычными методами оптимизации. На рис. 1 приведены кривые оптимальных температур для некоторых процессов.

Реализация оптимального температурного режима требует соответствующего охлаждения или нагрева катализатора, что и должна обеспечивать конструкция реактора. При малых единичных мощностях реакторов

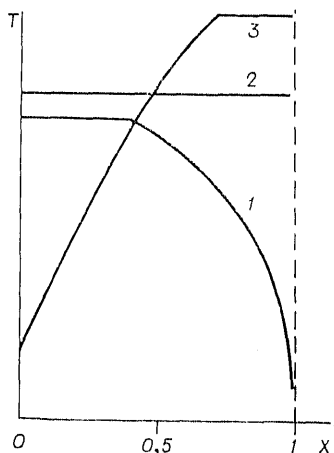


Рис. 1. Оптимальные температуры (T) каталитических реакций при различных глубинах превращений (X).

1 — обратимые экзотермические реакции и сложные консекutive процессы, когда энергия активации образования полезного продукта (E_1) меньше энергии активации образования нежелательного продукта (E_2); 2 — эндотермические реакции, сложные параллельные реакции и сложные консекutive процессы при $E_1 > E_2$; 3 — сложные параллельные реакции при $E_1 < E_2$.

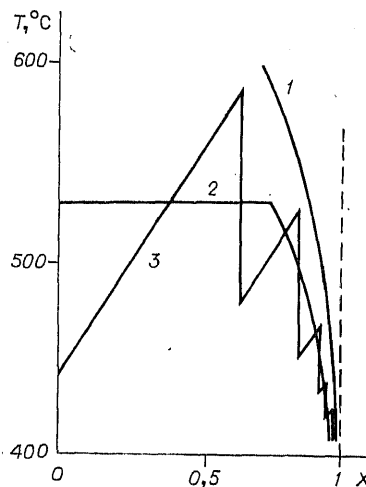


Рис. 2. Ход обратной реакции окисления двуокиси серы.

1 — равновесные температуры; 2 — оптимальные температуры; 3 — действительные температуры.

эта задача успешно решается в трубчатых аппаратах с внутренним теплообменом. Тепло от катализатора, расположенного в трубках, передается исходному газу или другому охлаждающему агенту, протекающему в межтрубном пространстве. Варьируя размеры и форму труб и интенсивность теплообмена по высоте слоя, можно достаточно точно реализовать оптимальный температурный режим. Однако с увеличением мощности конструкция такого реактора становится громоздкой; число труб достигает десятков тысяч, и для установок высокой производительности трубчатый вариант становится крайне неудобным. Альтернативой является замена внутреннего теплообмена промежуточным. При этом в каждом слое катализатора реакция протекает адиабатически, а теплоотвод от реакционной смеси осуществляется в промежутках между слоями.

На рис. 2 изображен ход обратной экзотермической реакции окисления двуокиси серы. Протекание такой реакции в каждом слое катализатора ограничивается достижением равновесия, что исключает опасность перегревов.

Для необратимых экзотермических реакций задача усложняется: необходимо принудительно регулировать температуру в конце каждого слоя, не допуская превышения максимально допустимого уровня. В Институте катализа Сибирского отделения АН СССР эта задача решена для процесса окисления метилового спирта в формальдегид. Здесь трудность усугубляется возможностью возникновения при перегреве объемной цепной реакции полного сгорания формальдегида, что в определенных условиях может привести к взрыву. Регулирование температуры в конце слоя достигается изменением температуры входа в слой. Эффективность регулирования определяется параметрической чувствительностью про-

песса, в данном случае — отношением изменения температуры на выходе к ее изменению на входе. Это отношение должно быть возможно меньшим.

Поскольку для экзотермических реакций температура в слое катализатора повышается, параметрическая чувствительность очень сильно зависит от энергии активации. Задачу уменьшения параметрической чувствительности удалось решить, переведя процесс в первых слоях катализатора во «внутридиффузионный режим», когда суммарная скорость процесса зависит от скорости переноса вещества внутри зерен катализатора. Как показал еще 40 лет назад академик Я. Б. Зельдович, при этом режиме наблюдаемая энергия активации снижается в два раза по сравнению с истинной. Переход во внутридиффузионную область был достигнут увеличением размера зерен катализатора. В результате удалось создать простую и надежную автоматическую систему регулирования температуры. Был спроектирован и сооружен опытно-промышленный реактор мощностью 60 тыс. т в год 37 %-ного формалина и обоснована возможность создания каталитических реакторов описанного типа для необратимых экзотермических реакций любой мощности.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ С НЕСТАЦИОНАРНЫМ РЕЖИМОМ

Недостатками стационарных каталитических реакторов с промежуточным теплообменом являются сложность и большая металлоемкость их конструкции. От всего объема реактора на долю катализатора приходится менее 5%, а остальной объем занимают теплообменник, различные распределительные устройства и т. п.

Новые возможности открывает использование каталитических реакторов с нестационарным режимом.

Распространено мнение, что стационарный режим с минимальными колебаниями температуры и концентраций компонентов реакционной смеси обеспечивает максимальную эффективность процесса. Однако в последнее время появилось большое число работ, показавших, что существуют определенные нестационарные режимы, значительно превосходящие по своей эффективности стационарные.

Влияние нестационарности определяется изменением состава и свойств катализатора под действием реакционной среды, а также динамическими свойствами каталитического реактора в целом.

Многочисленными исследованиями, в том числе проведенными в Институте катализа, установлено, что твердые катализаторы под воздействием реакционной среды и температуры постепенно меняют свое состояние, т. е. химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому постоянному составу реакционной смеси и значению температуры отвечает определенное стационарное состояние катализатора.

У металлических катализаторов при вариации состава реакционной среды изменяются свойства в результате хемосорбции и абсорбции реагентов и продуктов их превращения, наблюдается реконструкция граней кристаллов, изменение состава поверхности металлических сплавов. Еще сильнее меняются свойства окисных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при изменении соотношения концентраций окисляющего и восстанавливающего компонентов реакционной смеси. Воздействие реакционной среды наблюдается и в процессах кислотно-основ-

ного катализа. При этом могут изменяться степень гидратации кислотных центров, соотношение числа бренстедовских и льюисовских центров, координационная ненасыщенность катионов и другие свойства катализатора.

Изменения катализатора, как правило, связаны не с этапами самой каталитической реакции, а с побочными процессами, скорость которых меньше, а энергия активации выше, чем у каталитической реакции.

Если время релаксации велико по сравнению с длительностью работы катализатора, то появляется возможность вести каталитические реакции при нестационарном состоянии катализатора. Это позволяет значительно повышать интенсивность и избирательность промышленных каталитических процессов. Действительно, стационарное состояние катализатора, определяемое заданным составом реакционной смеси и значением температуры, лишь случайно может совпасть с оптимальным в отношении его каталитических свойств. Более вероятно, что оптимальный состав отличается от стационарного.

Одним из возможных способов реализации нестационарного режима может быть переключение направления подачи реакционной смеси в слое катализатора. При этом способе, разработанном в Институте катализа Ю. И. Матросом и А. А. Ивановым, катализатор выполняет не только свою основную функцию — ускорение реакции, но также и функцию регенератора тепла, что позволяет исключить поверхностный теплообмен и благодаря этому во многих случаях существенно упростить конструкцию реактора (рис. 3).

Если слой катализатора вначале разогреть до температуры, достаточной для протекания химической реакции с заметной скоростью, и направить в него реакционную смесь с более низкой температурой, при которой реакция практически не идет, то через некоторое время в слое возникнет тепловой фронт, движущийся в направлении фильтрации смеси со скоростью, много меньшей скорости фильтрации. Форма и скорость перемещения фронта определяются кинетикой каталитической реакции, в основном энергией активации, а также тепловым эффектом, эффективной теплопроводностью слоя и теплоемкостями катализатора и реакционной смеси и могут быть рассчитаны.

При приближении фронта к концу слоя движение газовой смеси переключается на противоположное и создается аналогичный фронт, перемещающийся в обратном направлении. В результате в слое создается зона высоких температур, колеблющаяся внутри него в соответствии с

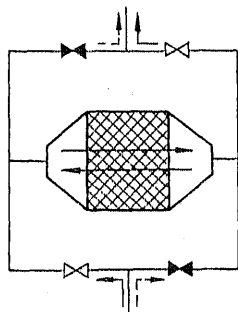


Рис. 3. Схема нестационарного каталитического реактора с переключением направления движения газа.

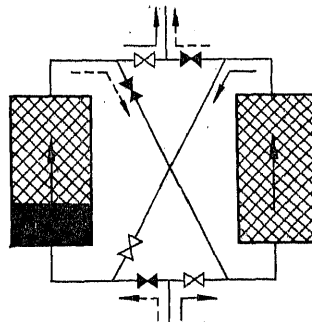


Рис. 4. Схема нестационарного каталитического реактора с постоянным направлением движения газа, но с изменением мест входа и выхода.

циклами переключения направления газа. Поскольку тепло реакции выделяется только в зоне высоких температур, эта зона устойчиво сохраняется даже для реакций с малым адиабатическим разогревом.

Если пренебречь различием температур внутри зерен катализатора, что допустимо при их малом размере, то можно приближенно рассчитать максимальную температуру и скорость перемещения фронта. Последняя величина для обратимой экзотермической реакции пропорциональна скорости фильтрации, будучи меньше ее примерно на три порядка, что определяется в основном отношением теплоемкостей слоя катализатора и реакционной смеси. Так как время контакта реакционной смеси с катализатором в большинстве случаев измеряется секундами, время прохождения фронта через слой должно измеряться тысячами секунд, т. е. часами.

Глубина превращения реакционной смеси в слое быстро возрастает при увеличении температуры. Для необратимых экзотермических реакций она достигает предела в области температурного максимума, а для обратимых экзотермических реакций в этой зоне степень превращения приближается к равновесной и возрастает в области снижения температуры. В связи с этим желательно, чтобы форма кривой снижающихся по мере роста степени превращения температур отвечала оптимальной (см. рис. 1, кривая 1).

На протяжении цикла температура выхода из слоя возрастает, и средняя ее величина должна превышать температуру входа в аппарат на величину теплового эффекта реакции, т. е. разогрева реакционной смеси, выраженного в градусах.

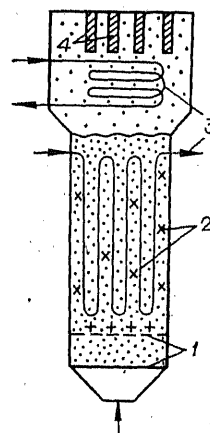
Определенные сложности возникают при выборе конструкции клапанов на трубопроводах большого диаметра для реакторов высокой мощности, так как от них требуется быстроедействие при достаточной плотности. Положение упрощается для реактора, в котором периодически меняются места входа и выхода реакционной смеси при сохранении направления движения (рис. 4). В этом случае быстроедействие клапанов не требуется. Входящий в реактор холодный газ выходит с температурой, повышенной на величину адиабатического разогрева; внутри же слоя катализатора непрерывно перемещается горячая зона, температура которой достаточно высока для полного превращения реагентов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Эти реакторы нашли широкое применение для каталитического крекинга, дегидрирования, частично для парциального окисления. Здесь применяются мелкозернистые катализаторы, взвешенные в потоке реакционной смеси (рис. 5). Преимущества реакторов такого типа обусловлены повышенной величиной коэффициента теплоотдачи, снижающей необходимую поверхность теплообмена, высокой эффективной теплопроводностью слоя и уменьшением вредного влияния внутренней диффузии благодаря меньшему размеру зерен катализатора. Трудности вызывают повышенные требования к механической прочности катализатора и необходимость дополнительных устройств для отделения катализаторной пыли, выносимой из реактора. Основной недостаток реакторов со взвешенным слоем катализатора заключается в интенсивном перемешивании реакционной смеси вдоль реактора, в результате чего ее состав во всем реакторе близок к конечному составу на выходе из аппарата. Кроме того, в по-

Рис. 5. Схема каталитического реактора с псевдоожженным слоем катализатора.

1 — решетки; 2 — насадки; 3 — теплообменники; 4 — фильтры.



токе образуются так называемые пузыри, т. е. объемы с пониженной концентрацией катализатора, что приводит к проскокам через слой катализатора не полностью прореагировавшей смеси, а также существенно снижает скорость реакции и селективность в отношении промежуточных продуктов.

Этот недостаток можно смягчить, повысив интенсивность обмена между пузырями и областями с большей плотностью катализатора. В Институте катализа членом-корреспондентом АН СССР М. Г. Слишко, В. С. Шеплевым и другими предложено применять для этой цели специальные малообъемные насадки, например проволочные кольца, спирали, сетки и т. д., помещаемые в слой катализатора и во много раз увеличивающие коэффициенты обмена между пузырями и плотной фазой. Испытания этих устройств в реакторах окисления нафталина во фталевый ангидрид, окислительного аммонолиза пропилена, синтеза акриловой кислоты и других показали высокую эффективность малообъемной насадки. Ее применение, повышая скорость реакции и селективность, несомненно, расширяет область использования реакторов с псевдоожженным слоем.

Применение насадок позволяет приблизить характер движения реакционной смеси вдоль реактора к режиму идеального вытеснения, сохраняя циркуляцию зерен катализатора. Это может привести к тому, что в определенных частях реактора состояние катализатора будет отличаться от стационарного. В тех случаях, когда это выгодно (окислительное дегидрирование бутана, некоторые реакции парциального окисления), отклонение от стационарности можно усилить с помощью искусственной циркуляции катализатора (рис. 6).

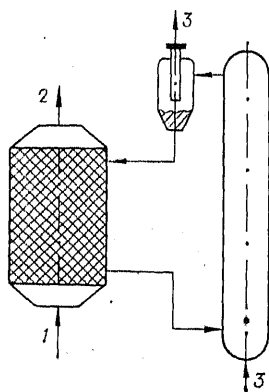


Рис. 6. Схема проведения процесса с псевдоожженным слоем катализатора в реакторе с псевдоожженным слоем.

1 — исходные реагенты; 2 — продукты; 3 — активизирующая среда.

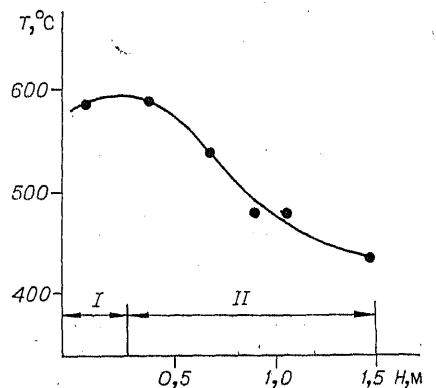


Рис. 7. Расчетная кривая изменения температуры по высоте псевдоожженного слоя.

I — свободно кипящего; II — организованного.

Интенсивное перемешивание частиц катализатора в псевдооживленном слое придает ему высокую теплопроводность, приближающуюся к теплопроводности массивных металлов. Это способствует достижению постоянства температур во всем объеме реактора. Как указывалось выше, для ряда процессов это выгодно, но в других случаях требуется повышение или понижение температуры с ростом глубины превращения, как показано на рис. 1.

В таких случаях внутри слоя можно расположить сетчатые устройства, снижающие циркуляцию зерен катализатора, а следовательно, и теплопроводность слоя. Эти меры в сочетании с регулированием расположения теплоотводящих поверхностей позволяют достигнуть желаемого изменения температуры по высоте реактора. На рис. 7 приведен пример такого регулирования в случае полного сжигания бутана (адиабатический разогрев 3000°C). Нетрудно достичь и более значительного изменения температуры вдоль слоя.

Недостатком каталитических реакторов с псевдооживленным слоем катализатора является повышенное гидравлическое сопротивление, обычно в 2—3 раза превышающее гидравлическое сопротивление реакторов с неподвижным слоем.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА

В настоящее время газообразное и жидкое топливо сжигается в основном в факельных печах при температуре $1200\text{--}1600^{\circ}\text{C}$. Этот способ достаточно эффективен, но для технологических целей, на которые расходуется большая часть топлива, не всегда удобен. Так, часто требуется использовать топочные газы при значительно меньших температурах, для чего топливо сжигают с большим избытком воздуха или разбавляют топочные газы холодным воздухом. В обоих случаях растут потери тепла с отходящими газами и снижается коэффициент полезного использования топлива. Кроме того, высокая температура в факельных печах приводит к образованию окислов азота, выбрасываемых в атмосферу с отходящими газами. Обезвреживание этой очень вредной примеси связано с большими трудностями.

Для устранения указанных недостатков в Институте катализа разработаны каталитические методы сжигания топлива (Э. А. Левицкий и сотрудники). Благодаря присутствию катализатора сжигание может быть весьма полным при достаточно низких температурах ($400\text{--}700^{\circ}\text{C}$). При этом тепловая напряженность реакционного объема в 10 раз и более выше, чем в факельных топках, что позволяет в несколько раз сократить размеры и массу тепловых установок. Благодаря снижению температуры окислы азота не образуются.

В каталитических генераторах тепла достигается коэффициент полезного использования потенциальной химической энергии топлива 0,8—0,95.

Каталитическое сжигание открывает во многих отраслях промышленности интересные возможности как экономии топлива, так и упрощения производственных процессов.

Развитие исследований и опытных работ в этом направлении, планируемое на ближайшие годы, должно обеспечить значительное расширение использования каталитических процессов в различных отраслях народного хозяйства страны.

8. О РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

[Вестник АН СССР. — 1983. — № 8. — С. 22—30]

В Институте катализа Сибирского отделения АН СССР уже около шести лет проводятся теоретические и экспериментальные исследования путей использования нестационарных каталитических процессов в химическом производстве. Эти исследования показали, что переход от традиционных стационарных режимов реакций к искусственно создаваемым нестационарным часто приводит к значительному повышению эффективности соответствующих промышленных процессов [1]. Освоение нестационарных режимов дает возможность существенно уменьшить как производственные энергетические затраты, так и капитальные затраты на сооружение каталитических реакторов, позволяет упростить их конструкции и увеличить надежность работы. Открываются перспективы эффективной утилизации в таких реакторах низкокалорийного топлива с получением высокопотенциального тепла.

Повышение эффективности каталитических процессов в нестационарном режиме обусловлено двумя факторами: состоянием катализатора и достижением оптимальных условий протекания реакции.

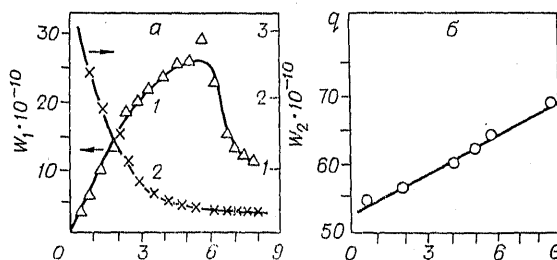
Первый фактор связан с воздействием на твердые катализаторы реакционной среды. Исследования, в значительной части проведенные в Институте катализа [2], показали, что у них под воздействием компонентов реакционной смеси меняются химический состав, структура поверхности и каталитические свойства.

Например, у металлических катализаторов в результате адсорбции реагентов и продуктов их превращения происходят реконструкция кристаллических граней, изменение поверхностного состава и, соответственно, глубокие изменения каталитических свойств. Еще отчетливее проявляются изменения свойств у оксидных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при вариации соотношения концентраций окислительного и восстановительного компонентов в реакционной смеси. На рис. 1 отражены указанные явления для оксидных ванадиево-молибденовых катализаторов окисления акролеина в акриловую кислоту, в том числе показано изменение энергии связи кислорода на поверхности катализатора, определяющее его каталитические свойства.

Реакционная смесь воздействует на твердые катализаторы и в процессах кислотно-основного катализа.

Таким образом, можно считать надежно установленным, что каждому составу реакционной смеси и величине ее температуры соответствует опре-

Рис. 1. Зависимость каталитических свойств оксидного ванадиево-молибденового катализатора окисления акролеина в акриловую кислоту от степени восстановления катализатора θ , %; a — скорость образования продуктов реакции W_i , $N/cm^2 \cdot s$: 1 — акриловой кислоты (W_1); 2 — окислов углерода (W_2); N — число молекул акриловой кислоты; b — энергии связи кислорода q , ккал/моль.



деленное стационарное состояние твердого катализатора, т. е. его определенный химический состав, структура поверхности и каталитические свойства.

Важным фактором при осуществлении химических реакций является скорость приближения свойств катализатора к стационарному состоянию, которая характеризуется временем релаксации. В одном из предельных случаев, когда оно достаточно мало по сравнению с длительностью каталитического процесса, катализатор всегда находится в стационарном состоянии, но это состояние, заданное внешними факторами — определенным составом реакционной смеси и температурой, как правило, не является оптимальным в отношении его каталитических свойств. Отсюда вытекают важные для теории катализа выводы — о пределах постоянства удельной каталитической активности твердых катализаторов и некоторых важных закономерностях кинетики реакций гетерогенного катализа.

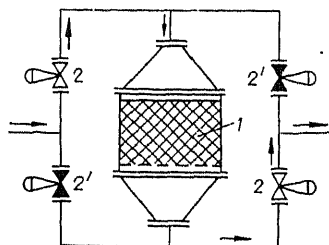
В другом предельном случае время установления стационарного состояния катализатора под воздействием реакционной среды велико по сравнению с длительностью каталитического процесса. Это весьма распространенное явление, поскольку изменения катализатора часто связаны не с ходом каталитической реакции, а с побочными процессами, скорость которых может быть много меньше скорости самой реакции. В этом случае катализатор находится в нестационарном состоянии, что открывает широкие возможности повышения интенсивности и избирательности промышленных каталитических процессов.

При проведении каталитических реакций нестационарное состояние катализатора достигается путем его попеременной обработки газовыми смесями различного состава, варьированием состава исходной реакционной смеси, изменением во времени ее начальной температуры по определенному закону и т. п. Один из наиболее удобных способов реализации процесса при нестационарном состоянии катализатора с одновременным обеспечением оптимальных температурных условий самой реакции — это создание фронта реакции, движущегося в слое катализатора.

Выполненные в Институте катализа исследования показали, что если слой катализатора вначале разогреть до температуры, достаточной для протекания химической реакции с заметной скоростью, а затем направить в него реакционную смесь с низкой температурой, при которой реакция практически не идет, то через некоторое время в слое установится тепловой фронт, движущийся в направлении фильтрации смеси через катализатор со скоростью много меньше скорости фильтрации.

В реальных каталитических реакторах толщина слоя катализатора конечна, поэтому непрерывный нестационарный режим в движущейся зоне реакции поддерживается следующим образом. При приближении фронта к концу слоя направление движения реакционной смеси переключается на противоположное и образуется аналогичный фронт, перемещающийся в обратном направлении. В результате в слое создается зона высоких температур, колеблющаяся внутри его в соответствии с периодическим изменением направления движения смеси реагентов. Простой способ осуществления такого процесса показан на рис. 2, где приведена схема однослойного реактора с переключающими клапанами. На рис. 3 изображены температурные и концентрационные поля в этом реакторе. Твердый катализатор выполняет здесь не только свою основную функцию ускорения реакции, но также обеспечивает и рекуперацию реакционного тепла.

Рис. 2. Принципиальная схема реактора, работающего в режиме переключения направления подачи реакционной смеси. 1 — слой катализатора; 2, 2' — клапаны переключения (когда клапаны 2 открыты, клапаны 2' закрыты, и наоборот).



Метод изменения направления реакционной смеси в слое катализатора, по-видимому, впервые был предложен Д. А. Франк-Каменецким [3] для реакции дегидратации изопропилового спирта. В Институте катализа проведен теоретический анализ описанного процесса для окисления двуокиси серы в производстве серной кислоты, а также полного окисления углеводородов и ряда других органических веществ [4].

Во-первых, показано, что разность максимальной и начальной температур в движущемся фронте может значительно превышать величину адиабатического разогрева реакции. Вообще говоря, эта разность может быть сделана сколь угодно большой за счет подбора катализатора, активного в желаемой области температур. Результат выглядит несколько парадоксально: чем менее активен катализатор, тем выше достигаемая температура. Отсюда вытекает возможность при высокой температуре осуществлять реакции с малым адиабатическим разогревом, т. е. с малыми концентрациями реагирующих компонентов.

Второй вывод относится к скорости движения температурного и концентрационного фронта вдоль слоя катализатора.

Эта скорость обычно значительно меньше скорости фильтрации и при некоторых допущениях может быть выражена уравнением

$$v = u \frac{1 - \frac{\Delta T_{ад} x}{T_{макс} - T_{вх}}}{\frac{C_K}{C_r} + \varepsilon \left(1 - \frac{\Delta T_{ад} x}{T_{макс} - T_{вх}} \right)},$$

где v — скорость движения фронта, u — скорость фильтрации, $\Delta T_{ад}$ — адиабатический разогрев, x — степень превращения, $T_{вх}$ — начальная температура или температура входа, $T_{макс}$ — максимальная температура, C_K и C_r — теплоемкости слоя катализатора и газа, ε — порозность слоя (доля свободного объема зернистого слоя катализатора).

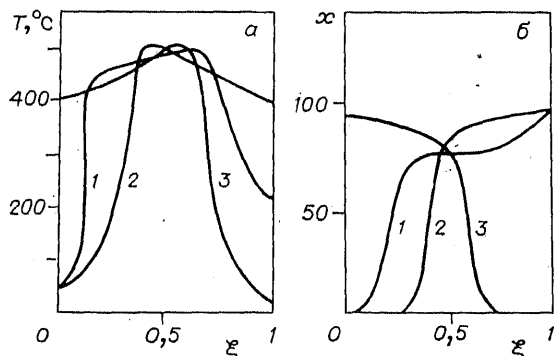


Рис. 3. Распределения параметров движущейся зоны реакции в слое катализатора, соответствующие различным моментам времени (моменты 1, 2 — движение фронта слева направо, момент 3 — справа налево).

ξ — относительная толщина слоя катализатора; а — распределение температуры $T, ^\circ\text{C}$; б — распределение степени превращения $x, \%$.

Грубая оценка скорости движения фронта при малых адиабатических разогревах показывает, что ее отношение к скорости фильтрации приблизительно равно соотношению теплоемкостей проходящего газа и слоя катализатора, что составляет около 10^{-3} . Отсюда следует, что если время прохождения реакционной смеси через слой катализатора для промышленных процессов составляет несколько секунд, то время движения фронта реакции вдоль этого слоя (длительность цикла) будет в тысячу раз большим, т. е. достигнет десятков минут. Экспериментальные данные показали, что длительность цикла составляет от 10 мин до 1 ч. Это означает, что работа реактора с переключением направления вполне осуществима технически.

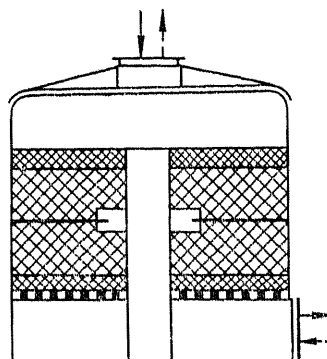
Анализ изменения температуры в слое катализатора показывает, что температура входа в течение цикла не меняется и может быть сколь угодно малой. Зона высоких температур осуществления реакций в середине слоя за время цикла несколько смещается в сторону выхода. Температура выхода изменяется существенно: в начале цикла она близка к температуре входа, а в дальнейшем нарастает. Средневзвешенная температура выхода при установившемся после нескольких переключений процессе превышает температуру входа на величину адиабатического разогрева реакции, зависящую от вида реакции и концентрации реагирующего вещества. При 1%-ной его концентрации разогрев достигает следующих величин: при окислении двуокиси серы — около 30°C , при окислении окиси углерода — примерно 90°C , при полном окислении метана — до 250°C .

Превышение температуры выхода над температурой входа определяет интенсивность теплообмена в аппарате. В Институте катализа экспериментально показано, что нормальная работа аппарата без подвода тепла и использования внешнего теплообмена возможна при разности температур выхода и входа, превышающей 20° , т. е. при низких концентрациях реагирующего газа (SO_2 — 0,7 %, CO — 0,25 %, CH_4 — 0,1 %). Если адиабатический разогрев превышает указанную величину, то часть тепла реакции может выводиться из реактора.

В зоне низких температур, где реакция не протекает, катализатор может быть заменен инертной насадкой. В случае необратимых реакций степень превращения реагентов достигает наибольшего значения в области температурного максимума, а остальная часть катализатора служит здесь в основном для рекуперации тепла. В случае обратимых процессов степень превращения в зоне высоких температур достигает равновесного значения и возрастает при последующем снижении температуры. Расчет реактора должен проводиться так, чтобы температуры в этой области снижались по мере увеличения степени превращения в соответствии с оптимальной кривой. Это позволяет добиться высокого конечного превращения реагирующих газов в одном слое катализатора, тогда как при осуществлении обратимых экзотермических процессов в стационарных условиях требуется создавать несколько слоев с промежуточным отводом тепла.

В ходе разработки нестационарного метода проведения каталитических реакций в Институте катализа в первую очередь экспериментально исследовалось окисление двуокиси серы с целью использования слабоконцентрированных газов цветной металлургии для получения серной кислоты. В обычном производстве этого продукта из серы или колчедана используются газы с содержанием двуокиси серы 7—10%. Отходящие газы цветной металлургии во многих случаях значительно менее концен-

Рис. 4. Схема контактного каталитического реактора, установленного на Красноуральском медеплавильном комбинате.



трированные. Обычную технологию можно использовать при концентрации свыше 4 %, но при этом приходится значительно увеличивать поверхность теплообменников. Переработка более слабых газов требует непрерывной работы подогревателей, т. е. дополнительного расхода топлива. Большая часть таких газов не используется.

Вначале исследования велись на пилотной установке в Институте катализа, затем — на большом аппарате диаметром 3 м совместно с сотрудниками НПО «Минудобрения» Министерства по производству минеральных удобрений и работниками промышленности. Проведены длительные испытания аппарата при широком варьировании параметров процесса, полностью подтвердившие результаты расчетов. Это позволило перейти в 1982 г. к промышленной реализации процесса на Красноуральском медеплавильном комбинате, работники которого творчески участвовали в проектировании и сооружении установки. Значительные опасения вызвала работа клапанов переключения потоков, от которых требовались как значительная плотность, так и быстроедействие. Заводские умельцы разработали удачную конструкцию и изготовили клапаны, удовлетворяющие этим требованиям.

На рис. 4 представлена общая схема реактора, отличающаяся наличием в его средней части смесителя реагирующих газов. В ходе работ выяснилось, что хотя потери тепла через стенки аппарата относительно невелики, они все же приводят к охлаждению периферийной части слоя катализатора и снижению степени превращения. Установка смесителя устранила этот недостаток. В таблице приведены показатели работы реактора, хорошо совпадающие с расчетными.

Основные достоинства новой конструкции: возможность работы при концентрации SO_2 до 0,7 % без подогрева, т. е. без затраты топлива; устой-

Опытные и расчетные показатели работы установки по переработке отходящих газов цветной металлургии

Газовая нагрузка, $\text{м}^3/\text{ч}$	Длительность цикла, мин	Концентрация SO_2 в исходной смеси, об. %		$T_{\text{макс}}$, °C		Степень превращения, %	
		Расчетная	Опытная (среднесменная)	Расчетная	Опытная	Расчетная	Опытная
20 000	10—20	1,5	1,2—1,7	465	470	98,3	96,0—97,4
40 000	18—35	2,5	2,2—2,8	543	540	94,9	96,2
30 000	25	2,5	2,6—2,8	530	530	95,9	96,8

чивая работа при переменной начальной концентрации SO_2 и нагрузке (расходе смеси в аппарате); возможность немедленного возобновления работы после нескольких суток остановки без включения подогревателя; снижение металлоемкости в 6—10 раз по сравнению с прежними конструкциями, что важно с точки зрения не только экономии металла, но и уменьшения расходов на монтаж и ремонт; пониженное гидравлическое сопротивление. Переключающие клапаны установки работают автоматически, а именно: при изменении концентрации газа автоматически меняется режим их работы для обеспечения необходимой длительности цикла.

Опыт работы описанной установки весьма заинтересовал работников цветной металлургии; приняты решения об использовании нестационарного метода для осуществления различных промышленных процессов. Это обещает значительный экономический эффект.

По нашему мнению, необходимо изыскать средства для переработки в серную кислоту всех отходящих газов, содержащих более 0,7% двуокиси серы. Утилизация выбросов предприятий цветной металлургии в масштабе страны может дать несколько миллионов тонн серной кислоты в год (при условии организации ее транспортировки) с перспективой значительного увеличения в дальнейшем. При этом будут одновременно решены три задачи: получение дополнительных количеств серной кислоты, необходимой для производства удобрений, ликвидация дефицита серы, который сейчас начинает ощущаться, и резкое уменьшение загрязнения воздуха в районах расположения заводов цветной металлургии.

Нестационарный метод может дать существенный эффект и при производстве серной кислоты из серы или серного колчедана. Несомненно целесообразность его применения во второй стадии производства по схеме двойного контактирования, когда перерабатывается газ с концентрацией двуокиси серы около 1%, здесь возможно значительное уменьшение металлоемкости оборудования. Применение метода на первой стадии должно сопровождаться использованием тепла реакции. Сейчас «Гипрохим» ведет соответствующую проработку, и затем предполагается сооружение опытно-промышленных установок.

Из других областей использования нестационарного метода в рассматриваемом варианте полностью проработано каталитическое дожигание вредных горючих компонентов в отходящих газах промышленности. Если адиабатический разогрев газа достигает 20°C , то процесс можно осуществлять без расхода тепла и сооружения теплообменников. При меньшей величине адиабатического разогрева приходится расходовать горючее, но в очень малых количествах. Так, при использовании в качестве горючего природного газа его содержание в смеси достаточно довести до 0,1%.

Значительный экономический эффект может дать применение нестационарного метода для сжигания малокалорийных газовых смесей, которые в больших количествах образуются в черной металлургии, при проведении горных разработок, в ряде других производств. Например, при агломерации железной руды на Западносибирском металлургическом комбинате образуется газ, содержащий 1,2% окиси углерода. Такая смесь сама не горит, а если и удастся ее сжечь, то температура горения не превышает 100°C , так что полученное тепло вряд ли целесообразно использовать. Применение нестационарного реактора коренным образом меняет положение. Благодаря катализатору при любых концентрациях окиси углерода достигается ее полное окисление, а регулирование свойств катализатора внутри реакционной зоны позволяет обеспечить

достаточно высокую температуру сжигания и получать в парообразователе пар высокого давления при небольшой поверхности теплообмена. В рассматриваемом случае энергетический эффект эквивалентен 50 тыс. т у. т. в год. В черной металлургии объем подобных выбросов, которые можно успешно перерабатывать новым методом, весьма значителен.

Существенным источником энергии может стать и сжигание метана в вентиляционных газах угольных шахт. Количество метана, выделяющегося при добыче угля, составляет в масштабах страны десятки миллиардов кубических метров в год. По сравнению с объемом добычи природного газа это не так много, но все же использование вредного побочного продукта может заменить десятки миллионов тонн угля.

Все сказанное — лишь отдельные примеры того, как применение нестационарного метода каталитического сжигания позволяет ввести в действие скрытые энергетические резервы. Наряду с этим нестационарный метод можно применять в промышленности для осуществления целого ряда каталитических процессов.

В заключение отметим, что возможности нестационарного метода исследованы пока не полностью. Более полная реализация оптимального состояния катализатора обеспечит дальнейшее расширение области применения метода и улучшение показателей каталитических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К., Матрос Ю. Ш., Киселев О. В., Бунимович Г. А. // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 237, № 1. — С. 160—163; Матрос Ю. Ш. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1977. — Т. 22. — № 5. — С. 576—579; Боресков Г. К. // Вестн. АН СССР. — 1980. — № 12. — С. 46—53.
2. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21, № 1. — С. 5—16.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967.
4. Боресков Г. К., Матрос Ю. Ш., Киселев О. В., Бунимович Г. А. // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 237, № 1. — С. 160—163; Боресков Г. К., Киселев О. В., Матрос Ю. Ш. // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 248, № 2. — С. 406—408.

VI. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗА

1. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ДОКЛАД НА IV МЕЖДУНАРОДНОМ КОНГРЕССЕ ПО КАТАЛИЗУ

*[Основы предвидения каталитического действия. — М.,
1970. — Т. 2. — С. 437—451]*

Передо мной поставлена нелегкая задача — попытаться на основе материалов настоящего конгресса и имевших место дискуссий охарактеризовать в общих чертах состояние проблемы предвидения каталитического действия.

О научном и практическом значении этой проблемы было сказано достаточно много в течение последней недели, и оно не вызывает сомнений. Позволю себе только добавить ко всему сказанному, что предвидение каталитической активности не только является основной целью развития теории катализа, но и главным критерием ее зрелости.

Я смогу остановиться в этом заключительном обзоре лишь на некоторых проблемах предвидения каталитической активности, и многие очень интересные доклады не будут упомянуты, за что заранее прошу меня извинить.

ЗНАЧЕНИЕ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ДЛЯ ПРОБЛЕМЫ ПРЕДВИДЕНИЯ

В научной и патентной литературе содержится обширная информация по каталитическим свойствам различных твердых веществ в отношении многих реакций. Обобщение и использование этой информации является существенным источником прогнозирования при поисках новых катализаторов. Несомненный интерес представляют попытки более систематической и глубокой ее обработки с помощью статистических методов и современной вычислительной техники, о чем упоминается в докладе Иоффе с сотр. [1] и, отчасти, Крылова и Фокиной [2]. Целесообразность использования математических методов в этой области несомненна. Но даже самая совершенная статистическая обработка не решает проблемы. Полноценная теория предвидения каталитической активации может быть построена лишь на основе глубокого изучения механизма действия катализаторов. Поэтому прежде всего надо выяснить, на каких общих положениях теории гетерогенного катализа может основываться предвидение.

В связи с этим я хочу отметить, что в области катализа прошло время создания отдельных теорий, пытавшихся с одной, обычно довольно узкой, позиции трактовать его сущность. Сейчас необходимо основываться на общем подходе, опирающемся на всю совокупность закономерностей ме-

механизма химических реакций, химической кинетики, химии и физики твердого тела. С другой стороны, следует учитывать исключительное разнообразие явлений катализа. Обобщения в этой области не могут поэтому претендовать на универсальность, и всегда надо считаться с возможностью исключений и особенностей.

Химическая природа явлений гетерогенного катализа. В дальнейшем мы будем исходить из общепризнанного представления о химической сущности явлений катализа, в том числе и гетерогенного. Под воздействием катализаторов реакции протекают по новому реакционному пути в результате промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором. При этом ускорение реакции в направлении образования определенного продукта достигается за счет роста вероятности образования активных комплексов на стадиях нового реакционного пути при равновесном распределении энергии в системе.

Как хорошо известно, в случае газовых гомогенных реакций и многих гомогенных реакций в растворах высокие скорости превращения достигаются за счет резкого увеличения концентрации активных образований по сравнению с равновесными благодаря использованию свободной энергии реакции. Неоднократно высказывались предположения, что и в гетерогенном катализе подобная аккумуляция свободной энергии реакции может быть причиной ускорения.

В отдельных случаях это может иметь место. Так, хорошо известны примеры протекания цепных реакций в объеме в результате инициирования свободных радикалов с поверхности катализаторов. Примеры подобных явлений приведены в докладах Агудо, Бодкок и Стоуна [3] и Дудника и Цветаловича [4].

Однако общего значения, как причина каталитического действия, этот механизм не имеет.

Рассмотрение кинетики реакций изотопного обмена и других реакций с малым выделением свободной энергии, а также протекания каталитических процессов вблизи равновесия позволило заключить, что при гетерогенном катализе, в противоположность гомогенным реакциям, свободная энергия реакции, как правило, не используется для увеличения концентрации активных частиц.

В интересном докладе Шеве и Шульца [5] высказано предположение об активации адсорбированных молекул реагирующих веществ в результате передачи им энергии при столкновении с электронами катализатора. Ускорение реакции в результате этого механизма возможно только при допущении, что концентрация образующихся активных частиц становится большей, чем это соответствует равновесному распределению энергии. В соответствии с только что сказанным предложенный механизм не может иметь общего значения. Большую роль могут играть отклонения от равновесного состояния катализатора за счет свободной энергии реакции, рассмотренные в докладе Розовского и Кагана [6] на примере синтезов из окиси углерода и водорода на железных катализаторах. Это явление возможно и в других процессах гетерогенного катализа, протекающих при значительном изменении свободной энергии, и может оказывать определенное влияние на свойства катализатора. Тем не менее в целом можно заключить, что эти явления не определяют изменение скорости реакций при гетерогенном катализе, и в большинстве случаев реакции гетерогенного катализа осуществляются при распределении энергии, близком к равновесному.

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА

Для предвидения каталитического действия очень существенна правильная оценка роли химического состава и структурных нарушений кристаллов катализатора. Одно время очень большое значение придавалось особым каталитическим свойствам атомов, расположенных в углах или на ребрах кристаллов катализаторов и вблизи всякого рода структурных дефектов. Около 20 лет назад в лаборатории докладчика были начаты систематические исследования активности металлических и окисных катализаторов, отнесенной к единице поверхности и названной нами удельной каталитической активностью, при широкой вариации дисперсности и температур предварительной обработки катализаторов. При этих исследованиях было исключено влияние диффузионных торможений и использованы надежные методы определения поверхности активного компонента катализатора.

Активности определялись при стационарном состоянии катализатора. Оказалось, что удельная активность в основном определяется химическим составом и при его постоянстве приблизительно одинакова. Должен заметить, что когда эти результаты были доложены на конференции по гетерогенному катализу в Москве в 1953 г. [7], они вызвали большое удивление и определенные сомнения, но большинство последующих исследований их подтвердили.

Приблизительное постоянство удельной каталитической активности, вероятно, связано с тем, что при воздействии реакционной смеси на твердые катализаторы происходят очень большие изменения поверхностного слоя и возникающая стационарная структура поверхности мало зависит от первоначальной, определяемой условиями приготовления.

Под каталитической активностью я понимаю удельную активность, измеренную в условиях отсутствия влияния на скорость реакции процессов переноса вещества и тепла. Для промышленных катализаторов процессы переноса, зависящие от пористой структуры зерен катализатора, могут играть значительную роль, как это было блестяще показано в лекции профессора де Бура [13] на данном конгрессе. Значение этих факторов будет подробно рассмотрено на 3-м симпозиуме нашего конгресса в Новосибирске.

Вопросу удельной каталитической активности и роли отдельных элементов кристаллической структуры катализаторов и ее нарушений посвящено большое число докладов данного конгресса.

Профессор Бонд [8] дает геометрическую оценку доли поверхностных атомов в различных положениях в зависимости от размера кристаллов. В результате обсуждения литературных данных по активности он указывает, что «наиболее удивительным фактом в проведенных до сих пор исследованиях по активности малых частиц металлов является очевидное отсутствие заметного изменения активности в зависимости от размера частиц». В докладе Абена и сотр. [9] весьма четко показано постоянство удельной каталитической активности платины, палладия и никеля при вариации размера кристаллитов от 10 до 200 Å на различных носителях. К такому же выводу пришли Полторак и сотр. [10] в отношении реакций гидрирования, дегидрирования, изомеризации и изотопного обмена водорода в углеводородах.

Эти исследователи полагают, что для указанных реакций не играют роли ни координационные числа атомов платины, ни формирование кол-

лективных свойств металлической решетки, а важен только контакт атомов катализатора с молекулами реагентов. Они подчеркивают, что прежние гипотетические представления о высокой активности в катализе координационно ненасыщенных атомов металла не подтвердились. К тому же результату пришли Крафт и Шпиндлер [11] в отношении реакции дегидрирования циклогексана на платине, нанесенной на окись алюминия. Менее однозначные результаты были получены для реакции дегидроциклизации *n*-гептана, что, возможно, связано со сложным характером этой реакции, требующей наличия у катализатора бифункциональных свойств и поэтому существенно зависящей от наличия на поверхности носителя участков кислой природы.

В целом можно заключить, что решающее значение для каталитических свойств имеет химический состав, а не структурные нарушения или положение атомов в кристаллах катализатора. При этом, конечно, имеется в виду не усредненный химический состав, а состав соединений или твердых растворов, образующих катализатор. При наличии нескольких фаз может играть существенную роль развитие поверхности контактов между фазами, особенно в случае сложных, многостадийных реакций.

Вывод о постоянстве удельной каталитической активности катализаторов одинакового химического состава является тем не менее лишь первым приближением. Возможность некоторых колебаний вытекает из известных различий в адсорбционных и каталитических свойствах отдельных граней. Этот вопрос подробно рассмотрен в лекции академика Ринеккера [12], в докладе Дежеля [14] и др. Имеются указания, что некоторые нарушения правильной кристаллической структуры (например, В-центры) существенно отличаются от остальной поверхности адсорбционными, а иногда и каталитическими свойствами. На этом конгрессе интересные сведения в этом отношении привели Хардевелд и Хартог [15] для адсорбции CO , CO_2 и азота и реакции дейтерообмена на никелевых катализаторах. Не исключено, что роль дислокаций окажется существенной для реакций, протекающих при низких температурах. Для большинства же реакций, изучаемых и используемых в настоящее время, дислокации не влияют существенно на каталитическую активность.

Представление о том, что элементы кристаллической структуры не играют решающей роли в проявлении каталитических свойств, подтверждается высокой активностью многих катализаторов в расплавленном состоянии. Как было показано в Институте катализа СО АН СССР с помощью ряда физических методов, активный компонент ванадиевых катализаторов окисления двуокиси серы находится в условиях реакции в жидком состоянии [16]. В докладе Кеннея [17] приведены очень интересные данные по каталитической активности ряда расплавленных солей.

Таким образом, проблему предвидения каталитического действия можно рассматривать в основном как проблему связи каталитических свойств с химическим составом твердых катализаторов.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Решение чрезвычайно сложной задачи о связи каталитической активности с составом можно разделить на две части, используя фундаментальное соотношение Бренстеда — Поляни о связи энергии активации с теплотой

реакции:

$$E = E_0 \pm \alpha h. \quad (1)$$

В области гетерогенного катализа это соотношение широко и успешно использовал Темкин. Оно позволяет найти связь между скоростью каталитической реакции и энергией промежуточного взаимодействия при катализе и свести задачу предвидения каталитического действия к поискам зависимости энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора.

Представление об оптимальной величине энергии промежуточного взаимодействия для решения задачи подбора катализаторов впервые использовал академик А. А. Баландин в форме принципа энергетического соответствия мультиплетной теории катализа [18]. Это представление не ограничивается схемами мультиплетной теории, а имеет общее значение.

Необходимо, однако, учитывать, что плодотворность этого подхода достигается за счет общности и строгости решения. Соотношение (1) справедливо лишь для отдельных групп катализаторов и реакций. Кроме того, одна величина энергии промежуточного взаимодействия недостаточна для его полной характеристики. Весьма существенными для катализа являются характер взаимодействия и пространственная конфигурация. Роль последнего фактора рассмотрена в докладе Баландина и его учеников [20], а также в докладах Ноллера с сотр. [21] и Андреу с сотр. [22].

Дополнительное осложнение возникает вследствие химических изменений катализатора под влиянием реакционной смеси. Примером таких изменений могут служить данные, приведенные в докладе Белоусова и Гершингориной [23]. Надо помнить, что каталитическая активность определяется энергиями промежуточного взаимодействия, отвечающими не начальному, а стационарному составу катализатора, устанавливающемуся в процессе реакции.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕНННОГО КАТАЛИЗА

Поскольку разнообразие механизма действия твердых катализаторов ограничивает справедливость обобщений отдельными группами катализаторов и реакций, очень большое значение приобретает рациональная классификация реакций гетерогенного катализа. В основу классификации должен быть положен характер промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором. Затруднения в детальной классификации связаны с недостаточным знанием механизма большинства реакций гетерогенного катализа. Достаточно обоснованным и распространенным подходом является разделение каталитических реакций на две группы:

- 1) гомолитические (окислительно-восстановительные);
- 2) гетеролитические (кисотно-основные).

Эта классификация рассмотрена в лекции профессора Рогинского.

Во многих процессах гетерогенного катализа положение обычно осложняется из-за наличия ряда последовательных и параллельных стадий, протекающих с участием катализатора и часто существенно отличающихся по своей природе. В докладе Даудена и сотр. [24] показано, как можно провести анализ сложных процессов на отдельные каталитические функ-

ции в целях подбора катализаторов. Даже для сравнительно простых процессов, рассмотренных в этом докладе, необходимо учитывать сложный комплекс различных превращений.

Простая реакция окисления метилового спирта в формальдегид требует, согласно Перниконе и сотр. [25], как наличия кислых центров для гетеролитического связывания метилового спирта, так и способности катализатора к последующему гомолитическому отщеплению водорода и связыванию его с кислородом поверхности катализатора. Многие реакции на разных катализаторах могут протекать как по гомолитическому, так и по гетеролитическому механизму, как, например, разложение муравьиной кислоты по данным Ното, Тамару и сотр. [26] и перераспределение изотопов водорода в этилене по данным Одзаки и сотр. [27]. Кроме того, и в простых реакциях промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором можно лишь весьма условно относить к указанным типам. Тем не менее разделение каталитических реакций на гомолитические и гетеролитические полезно для целей предвидения каталитического действия, так как позволяет более или менее отчетливо выделить основные классы катализаторов для реакций этих типов.

ПРЕДВИДЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ В ОТНОШЕНИИ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ) РЕАКЦИЙ

Окисные катализаторы. Глубокое решение задачи заключается в выявлении зависимости каталитических свойств или энергии промежуточного взаимодействия от электронной структуры катализаторов. При этом используются для оценки энергии взаимодействия два подхода:

1) коллективный, учитывающий общие уровни энергии электронов всего твердого катализатора на основе зонной теории, принимая в большинстве случаев во внимание зарядение приповерхностного слоя;

2) локальный, базирующийся на электронной структуре атомов или ионов на поверхности катализатора, учитывая их взаимодействие только с ближайшими соседями.

Наиболее широко оба этих подхода применялись к катализаторам, обладающим полупроводниковыми свойствами, главным образом к простым и сложным окислам. Значительное внимание этим вопросам было уделено в лекциях, докладах и дискуссиях настоящего конгресса.

Коллективный подход начал широко использоваться в конце 40-х годов в применении к катализаторам-полупроводникам в форме так называемых электронных теорий адсорбции и катализа в работах Волькенштейна [28], Хауффе [29] и других и инициировал большое число экспериментальных исследований по корреляции изменений полупроводников и каталитических свойств при введении добавок и других вариациях состава.

Преимущества этого подхода заключаются в возможности применения к адсорбции и катализу представлений, теории и методов исследования, широко развитых в физике полупроводников, и в простоте сопоставления с экспериментальными данными. Это обеспечило значительную популярность такого подхода, достигшую максимума в период I Международного конгресса по катализу в Филадельфии. Простота трактовки каталитических вопросов с этих позиций достигается за счет крайне упрощенного рассмотрения взаимодействия реагирующих веществ с катализатором,

сводящегося к приобретению или потере электрона. Все химические свойства реагирующего вещества сводятся к потенциалу ионизации или к сродству к электрону, а химические особенности катализатора — к положению уровня Ферми.

Подобное абстрагирование от химических свойств оказалось полезным для решения ряда проблем физики полупроводников — их электрических, оптических и других свойств, но для такого химического по своей сущности явления, как катализ, это приближение оставляет за границами рассмотрения наиболее важные характеристики. Подход с позиций коллективного взаимодействия позволяет оценивать в ряду катализаторов изменение лишь той части энергии промежуточного взаимодействия, которая отвечает смещению уровня Ферми. А эти изменения в большинстве случаев не основные, что в значительной степени снижает ценность данного подхода для предвидения каталитического действия.

Эти выводы подтверждаются данными, приведенными во многих докладах настоящего конгресса. В докладе Кейер [30] показано, что смещение уровня Ферми путем наложения электрического поля оказывает на адсорбцию и катализ влияние, отвечающее предсказаниям электронной теории. Так, при дегидратации изопропилового спирта на двуокиси титана наложение электрического поля снижает энергию активации реакции на величину около 0,6 от смещения уровня Ферми, выраженного в тех же единицах. Совершенно иной результат получается в тех случаях, когда смещение уровня Ферми достигалось введением добавок, нарушением стехиометрии или другими изменениями состава; в этих случаях изменение активности часто оказывалось противоположным предсказываемому по смещению уровня Ферми. Это показано в том же докладе [30] для промотированных закиси никеля и двуокиси титана, а также в докладе Бозон-Вердюр и Тешнера [31] для реакции гидрогенизации этилена на промотированной литием и галлием окиси цинка и др. По данным, приведенным в докладе Марголис [32], для окисномедных катализаторов окисления пропилена в акролеин наблюдается корреляция в изменениях активности и работы выхода электрона при введении добавок; то же имеет место при введении добавок в ванадиевые катализаторы окисления бензола. В случае же глубокого окисления пропилена на кобальт-марганцевой пшпинели и окислительного аммонолиза на висмут-молибденовых катализаторах введение добавок изменяет скорость реакции без корреляции с изменением работы выхода.

Эти данные, а также опубликованные ранее подтверждают мнение, что при введении добавок энергия промежуточного взаимодействия изменяется не только на величину, отвечающую смещению уровня Ферми, но и вследствие изменения энергии локального взаимодействия, причем последнее изменение может быть противоположным по знаку и превосходить по величине первое. Если предсказания электронной теории не оправдываются в 50 % случаев, то это означает, что обычно при введении добавок изменение энергии локального взаимодействия превышает изменение, связанное со смещением уровня Ферми.

Значение локального взаимодействия подтверждается исследованиями активности твердых растворов окислов, изложенными в докладе Чимино и сотр. [33] и в более ранней работе Чимино, Скьявело и Стоуна [34] для твердых растворов закиси никеля в окиси магния. Оказалось, что разбавление не снижает, а повышает активность, отнесенную к одному иону переходного металла. Этот результат подтверждается и приведенными в дискуссии данными Кейер и Сазоновой об окислении СО на тех же растворах,

что свидетельствует о значении локального взаимодействия в гетерогенном катализе и об отсутствии прямой зависимости каталитической активности от полупроводниковых свойств. Описанные в литературе и приведенные на данном конгрессе параллельные изменения каталитических и некоторых полупроводниковых свойств представляют собой в большинстве случаев не функциональные, а корреляционные связи. Каталитические свойства не являются функцией полупроводниковых, но и те и другие определяются электронной структурой составных частей твердого катализатора.

Подобный вывод отнюдь не уменьшает значения методов исследования полупроводниковых свойств катализаторов как эффективного средства изучения их электронной структуры, примером чего является интересное исследование оловянно-сурьмяных катализаторов в докладе Година, Маккэйна и Портера [35].

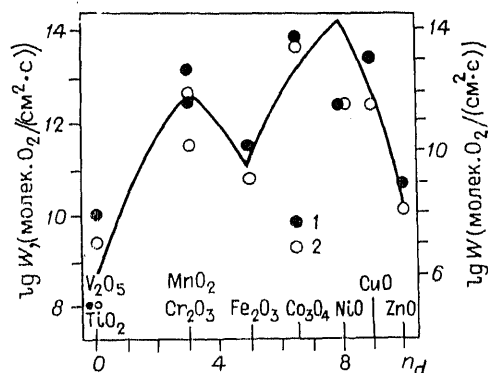
Решающее значение для энергии промежуточного взаимодействия имеет, по-видимому, локальное взаимодействие, энергия которого определяется всей совокупностью химических свойств реагирующего вещества и катализатора, что делает очень сложной ее оценку. Существенную помощь оказывает аналогия с химизмом образования соответствующих простых соединений, в частности комплексных соединений переходных металлов, что отмечается в докладе Фельдблюма [36] и др. Для приближенных сравнительных оценок можно использовать теорию кристаллического поля и для более строгих — теорию поля лигандов, чему была посвящена блестящая лекция профессора Даудена, после которой нет необходимости на этом задерживаться.

Хотя эффект кристаллического поля составляет лишь небольшую часть энергии промежуточного взаимодействия, при относительных оценках активности окислов металлов с различным числом d -электронов он в ряде случаев отчетливо проявляется. Так, двухпиковая зависимость активности от числа d -электронов, найденная Дауденом, подтверждается для изомеризации бутена на окислах, как показано в докладе Кубокава и сотр. [37], и для реакции изотопного обмена в этилене, по данным Одзаки и сотр. [27]. Однако к этой зависимости следует подходить осторожно, так как влияние числа d -электронов может, по-видимому, проявляться и не только через эффект кристаллического поля. Так, Марголис [32] указывает, что двухпиковая кривая наблюдается также и для реакции полного окисления пропилена на окислах.

В связи с этим мы проанализировали наши данные по реакциям окисления водорода и гомомолекулярного обмена кислорода [38]. Результаты показаны на рис. 1, из которого видно, что для окислов с катионами

Рис. 1. Зависимость каталитической активности окислов металлов 4-го периода от числа d -электронов катиона.

1 — окисление водорода при 300°C (левая шкала); 2 — гомомолекулярный обмен кислорода при 300°C (правая шкала); $C_{H_2} = 1$ об %, $P_{O_2} = 10$ мм рт. ст.



d^0 и d^{10} активность значительно ниже. Определенное снижение намечается и для окиси железа с катионом d^5 . Казалось бы, и в этом случае можно говорить о влиянии эффекта кристаллического поля. Однако для рассмотренных реакций надежно установлено, что лимитирующая стадия связана с отрывом кислорода и активность возрастает с уменьшением энергии связи кислорода на поверхности катализатора. Эффект же кристаллического поля при прочих равных условиях должен увеличивать энергию связи кислорода. По-видимому, в данном случае превалирует другие формы влияния числа d -электронов.

Более строгие расчеты энергии взаимодействия с помощью метода молекулярных орбит и на основе теории поля лигандов встречают большие трудности. Немногочисленные попытки квантово-механических расчетов взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, представленные на конгрессе Дункеном и Опицем [39], Берсукером и Будниковым [40], Коссе и сотр. [41], имеют несомненный методический интерес, но вряд ли могут быть использованы для предвидения каталитической активности.

Поэтому, наряду с развитием рассмотренных общих методов оценки энергии промежуточного взаимодействия, значительную роль в предвидении каталитического действия приобретают приближенные методы, справедливые для отдельных групп катализаторов и реакций. Невозможность оценки полной энергии активного комплекса для стадий каталитического процесса заставляет ограничиваться учетом изменений энергий лишь некоторых важнейших связей, образующихся или разрывающихся при превращении активного комплекса. На этом в конечном счете основаны многочисленные корреляции каталитических свойств с разнообразными, часто довольно неожиданными термодинамическими характеристиками катализаторов и реагирующих веществ.

Подробное изложение развития такого подхода дано в очень интересной лекции профессора Ионедэ [42] и в ряде докладов конгресса. Несмотря на некоторую произвольность выбора коррелируемых величин, это направление безусловно полезно. Мне хотелось бы только отметить, что сущность дела заключается не в прямой связи термодинамических и каталитических характеристик. Определяющими для энергии активного комплекса каталитической реакции являются энергии химических связей, образующихся или разрывающихся при его превращении. Термодинамические свойства служат лишь средством приближенной характеристики энергии этих связей. Чем точнее изменение термодинамических свойств передает изменение энергии переменных связей активного комплекса, тем отчетливее проявляется связь термодинамических характеристик с каталитическими свойствами и становится более надежным использование соответствующих корреляционных зависимостей для предвидения каталитического действия. Точное знание энергий связей позволило бы перейти от корреляционных зависимостей к функциональным закономерностям и явилось бы наиболее прочной базой предвидения каталитических свойств.

Наибольшее внимание на данном конгрессе уделялось корреляциям каталитических свойств окисных катализаторов в отношении реакций окисления с термодинамическими характеристиками и энергией связи кислорода на поверхности катализаторов. Эти вопросы обсуждались в докладах Захтлера и сотр. [43], Ройтера и сотр. [44], Клиссурского [45], в нашем [46] и др.

Результаты выполненных работ в общем хорошо согласуются и подтверждают предположение, что изменение энергии активного комплекса

реакций окисления можно приближенно оценить по изменению энергии связи кислорода на поверхности катализаторов. В ряде опубликованных работ, а также в докладах Ройтера [44] и Клисурского [45] делались попытки использовать для оценки энергии связи на поверхности окисных катализаторов теплоты образования окислов. Последующие исследования, результаты которых приведены в докладе Поповского, Сазонова и докладчика [46], показали, однако, что энергия связи кислорода на поверхности может существенно отличаться от теплоты образования окислов. Более того, нет даже качественного соответствия в изменении этих величин в ряду окислов. Корреляция между теплотами образования окислов и каталитическими свойствами не может поэтому служить основой предвидения каталитической активности.

Для оценки энергии связи кислорода на поверхности катализаторов можно рекомендовать методы изотопного обмена кислорода в условиях его равновесного содержания, температурную зависимость давления кислорода и прямые калориметрические измерения при адсорбции и снятии кислорода с поверхности. Установлена линейная корреляция между энергией связи кислорода, определенной указанными методами, и энергиями активации или логарифмами скорости реакции для многих реакций полного окисления. Во всех случаях скорость реакции возрастает с уменьшением энергии связи кислорода, и это позволяет заключить, что лимитирующий этап реакций включает отрыв кислорода от поверхности катализатора. В результате удалось установить последовательность каталитической активности окислов, справедливую с небольшими вариациями для значительного числа реакций.

Наиболее существенное ограничение в использовании такой зависимости связано с тем, что энергия активного комплекса может включать и энергии других связей, например энергию связи с катализатором окисляемого вещества, изменение которой в ряду окислов может отличаться от изменения энергии связи кислорода и должно зависеть от природы окисляемого вещества.

Очень интересно было бы установить более глубокую связь между каталитическими свойствами и электронной структурой катионов окислов, поэтому найденную зависимость каталитической активности от энергии связи кислорода на поверхности окисла надо дополнить зависимостью этой энергии от электронной структуры катиона окисла. Расчеты, проведенные в лаборатории квантовой химии нашего института Зейфом, выявили корреляцию между энергией связи кислорода и индексом свободной валентности.

Корреляция между каталитической активностью и энергией связи кислорода справедлива не только для простых окислов, но и для более сложных соединений, например, нитридов, солей типа ванадатов, молибдатов, смешанных окислов и т. п. Это открывает возможность регулирования каталитической активности окислов путем вариации состава. Действительно, как было показано в Институте катализа СО АН СССР Колотвертновым [47], в окисных соединениях нескольких металлов энергия связи кислорода определяется в основном более электроотрицательным металлом, но может существенно меняться при вариации электроотрицательности второго катиона. Так, в молибдатах с ростом электроотрицательности катиона при переходе от кальция через алюминий и хром к железу энергия связи кислорода уменьшается, а каталитическая активность возрастает. Эта зависимость позволяет предвидеть качественное изменение активности при вариации состава сложных окисных катализаторов.

Много труднее предвидеть каталитические свойства катализаторов парциального окисления, представляющих особенно большой практический интерес. В этом случае для получения промежуточных продуктов окисления энергии связи кислорода на поверхности катализатора должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить требуемую скорость окисления исходного вещества, но вместе с тем и достаточно высокой для того, чтобы не происходило дальнейшего окисления промежуточных продуктов. Интервал допустимых энергий связи кислорода, таким образом, резко сужается.

Энергия связи кислорода не является, однако, единственным фактором, регулирующим избирательность. В докладе Захтлера и сотр. [43] высказано мнение, что селективность должна быть тем выше, а вероятность дальнейшего окисления промежуточного продукта тем меньше, чем быстрее возрастает энергия связи кислорода катализатора при его частичном удалении. Сходная идея о влиянии на селективность скорости диффузии кислорода в катализаторе была выдвинута в докладе Трифино, Иру и сотр. [48]. Проверка этих интересных предположений требует накопления дополнительного экспериментального материала, так как сопоставление должно проводиться при равных энергиях связи кислорода.

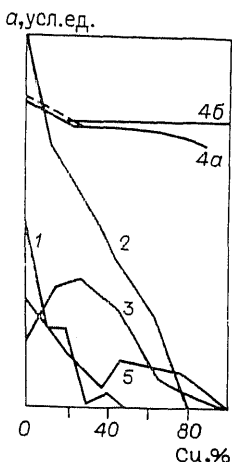
Несомненно, что как селективность, так и скорость окисления исходного вещества должны зависеть также и от взаимодействия с катализатором окисляемого вещества. На конгрессе обсуждалось влияние различных свойств катализатора на это взаимодействие. Так, Гельбштейн и сотр. [49] полагают, что связывание олефинов в реакциях окисления определяется работой выхода электрона окисных катализаторов. В докладе [50] за меру прочности связи олефина с катализатором предполагается принимать изомеризующую способность. Перниконе и сотр. [25] полагают, что активность молибдатов в реакции окисления метилового спирта до формальдегида зависит от наличия бренстедовских кислых центров, на которых происходит адсорбция метанола. Все эти интересные зависимости требуют дальнейшего изучения.

Металлы и сплавы. Переходя к рассмотрению металлов, я хочу прежде всего отметить значительные успехи в методах исследования, позволяющие изучать структуру и адсорбционные свойства очень чистых поверхностей металлов. Об этом свидетельствуют как материалы, обсуждавшиеся на этом конгрессе, в основном в лекции академика Рипеккера, так и труды симпозиума по взаимодействию газов с поверхностью, проходившего в декабре 1966 г. в Сан-Диего [51]. Трудно переоценить значение свойств чистых поверхностей металлов, но, используя их в области катализа, необходимо помнить, что они могут очень сильно отличаться от свойств поверхности металлических катализаторов в стационарном состоянии при протекании каталитических реакций. Таким образом, накопление информации о хемосорбционных свойствах металлов идет по двум расходящимся направлениям, и очень важно найти правильные пути их одновременного использования.

При трактовке взаимодействия реагирующих веществ с металлическими катализаторами также используются два подхода — рассмотрение коллективного и локального взаимодействия; но, в отличие от окисных катализаторов, изучение коллективного взаимодействия не получило широкого развития. Это связано как с трудностями приложения зонной теории к металлам, так и с гораздо меньшим зарядением адсорбированных частиц на поверхности металлов.

Рис. 2. Каталитическая активность никель-медных сплавов в отношении реакций гидрогенизации.

1 — гидрогенизация стирола [55]; 2 — гидрогенизация бензола [56]; 3 — гидрогенизация бензола [57]; 4 — гомомолекулярный и изотопный обмен в водороде (4а — активность, отнесенная к единице поверхности; 4б — активность, отнесенная к атому никеля на поверхности) [59]; 5 — гидрогенизация бензола [60].



Корреляции между удельной каталитической активностью и работой выхода электрона при промотировании металлических катализаторов, наблюдавшиеся Дмитриенко и сотр. [52] для железных катализаторов синтеза аммиака и Дежелем [53] для серебряных катализаторов окисления этилена в окись этилена, нельзя рассматривать однозначно как подтверждение роли коллективного взаимодействия. Возможно, что при введении добавок происходит заряджение поверхности с одновременным образованием новых центров локального взаимодействия. Первоначально довольно в пользу коллективного взаимодействия служило падение активности сплавов металлов группы VIII и IB, предсказанное Дауденом [54] и экспериментально подтвержденное Рейнольдсом [55] для сплавов с медью в отношении реакции гидрирования.

Эти системы явились опасной приманкой для многих исследователей и привели к довольно мрачной ситуации с точки зрения оценки эффективности каталитических исследований. Почти каждый исследователь получал результаты, противоречащие данным его предшественников. Некоторые из них приведены на рис. 2.

Любарский и сотр. [56] (кривая 2) получили результаты, сходные с данными Рейнольдса, но падение активности с ростом содержания меди было менее быстрым. В противоположность этому Холл, Эмметт [57] (кривая 3) обнаружили при добавлении меди к никелю первоначально рост каталитической активности, максимум при 30% меди с последующим монотонным падением. Захтлер и др. [58] указывают на расслоение сплавов на две фазы, обогащенные никелем и медью. Жаворонкова и докладчик [59], исследуя на пленках сплава реакцию изотопного обмена водорода, не обнаружили расслоения сплавов и нашли, что небольшие добавки меди резко снижают активность, вероятно за счет изменения коллективных свойств. В дальнейшем же активность линейно падает с уменьшением содержания никеля (кривая 4а) и в пересчете на атом никеля на поверхности остается постоянной (кривая 4б). Противоречивы и данные, приведенные в докладах настоящего конгресса. Каденхед и сотр. [60] соглашаются с Захтлером о расслоении сплава и приводят сложную зависимость активности от состава (кривая 5). В противоположность этому Мани и Кульбе [61] нашли увеличение активности при добавлении меди к никелю с максимумом при 25% для реакции гидрирования метилацетилена.

Таким образом, система Ni — Cu оказалась значительно более сложной, чем можно было предполагать, и, несмотря на большое число исследований, пока нельзя сделать вывод о плодотворности использования зонной теории для трактовки промежуточного взаимодействия при катализе.

Недостаточность коллективного подхода и необходимость учета локального взаимодействия отчетливо вытекает из доклада Гарнетта и сотр. [19] на примере реакции изотопного обмена водорода в ароматических

соединениях. Обнаружено замечательное сходство в протекании этой реакции на гомогенных катализаторах в форме растворимых соединений переходных металлов VIII группы и на металлах и раскрыт механизм обмена, включающий образование промежуточных соединений типа π -комплексов. Надо отметить, что особенности электронной структуры катализатора и реагирующих веществ, определяющие характер этого взаимодействия, полностью выпадают из рассмотрения при подходе с позиций коллективных электронных свойств. В результате даже качественный вывод о направлении смещения электронов оказывается неверным. Как доказывает Гарнетт в более ранней статье [62], исходя из сопоставления работы выхода электрона металла (4,5 эВ) с потенциалом ионизации ароматики (8—9 эВ), можно было бы заключить о переходе электрона из металла к углеводороду. В действительности не имеет место переход электрона в обоих направлениях — со связывающей $\pi 2p$ -орбитали этилена к металлу и от металла на разрыхляющую орбиталь этилена, причем превалирует взаимодействие со связывающей орбиталью, и суммарный переход электронов направлен к металлу.

Менее четкие успехи достигнуты в использовании представления о локальном взаимодействии для выявления закономерностей, позволяющих предвидеть каталитическое действие. В рассмотренных докладах приведены экспериментально найденные последовательности изменения активности металлов в отношении различных реакций. Сходные ряды упоминались и в предыдущих работах:

Относительная каталитическая активность металлов

Изотопный обмен в толуоле	Rh > Mo > > Co > W > Ni > Fe > Pt > Pd > > Mn	63
Гидрогенизация толуола	Rh > Mo > > W, Co, Pt > Ni > Fe > Pd	63
Гидрогенизация двойной связи	Rh, Pd > > Pt > Ru > Os	64
Гидрогенизация тройной связи	Pd > > Pt > Rh	64
Изомеризация	Pd > Rh > Ru > Os, Ir > Pt	64
Гидрогенизация циклопропана	Pd, Pt > > Rh > Ni > Mo > Fe	65
Крекинг циклопропана	Ni > Mo > Rh > > Fe > Pd, Pt	65
Гидрогенизация бензола	Pt > Ni > Pd	9

Существенное значение могли бы иметь корреляции каталитической активности с энергией промежуточного взаимодействия. Попытка квантово-механических расчетов теплот адсорбции приведена в уже упоминавшемся докладе Дункена и Опица [39]. Хоррекс и сотр. [63], следуя Руни и Веббу [66], сопоставляют каталитическую активность металлов со стабильностью соответствующих металлоорганических соединений. Особенно интересен доклад Хориути и Мияхара [67], нашедших зависимость скорости реакции от начальной теплоты адсорбции водорода и показавших направление поисков более активных катализаторов гидрогенизации. Плодотворность в решении этой задачи применения электрохимических методов показана в докладе Сокольского [64]. Рассмотрению методов определения теплот образования промежуточных соединений, исходя из кинетических данных, посвящен доклад Кипермана [68].

Можно ожидать, что на основе всех этих подходов в ближайшем будущем будут разработаны приемы предвидения каталитической активности металлов и сплавов в отношении отдельных групп каталитических реакций.

ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

Каталитические реакции этого типа имеют очень большое практическое значение и по использованию в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, по-видимому, занимают первое место, если не по числу процессов, то, во всяком случае, по количеству продукции.

В области гетеролитических каталитических реакций были установлены и первые закономерности, позволяющие предвидеть каталитическое действие. Я имею в виду установленную Оствальдом связь каталитической активности с электропроводностью растворов кислот и особенно блестящее открытие Бренстедом зависимости каталитической активности кислот и оснований от их силы, получившее столь широкое и плодотворное развитие.

Обобщение этих представлений для использования в области гетерогенного катализа приводит, однако, к существенным осложнениям. Они вызваны, во-первых, трудностью количественной характеристики кислотности поверхности твердых катализаторов и, во-вторых, более сложным характером промежуточного взаимодействия. При гетерогенном кислотно-основном катализе молекулы реагирующих веществ наряду с протолитическим взаимодействием с катализатором остаются обычно связанными с его поверхностью под воздействием как электростатических, так и обменных сил, что оказывает дополнительное влияние на реакционный путь и энергию активного комплекса.

Число твердых катализаторов для гетеролитических процессов за последнее десятилетие значительно расширилось. Большое внимание уделяется в настоящее время изучению природы каталитически активных центров кристаллических цеолитов. На их основе создан ряд новых, очень активных и избирательных катализаторов для промышленных процессов крекинга, изомеризации и других превращений углеводородов.

Применение физических методов исследования (рентгеноструктурных, ИК-спектроскопии, ЭПР, ЯМР и др.) позволило получить ценные и надежные данные о связи строения и состава с каталитическими свойствами кристаллических цеолитов, изложенные в докладах Рабо и сотр. [69], Нисидзава и сотр. [70], Миначева и соавт. [71], Топчиевой и сотр. [72], Баландина и сотр. [73]. Эти исследования, проведенные на цеолитах различных групп, показали, что активными в отношении основных гетеролитических реакций являются кислые протонные центры различного химического состава и строения. Они не отличаются коренным образом от кислых центров аморфных цеолитов, и повышенная каталитическая активность катализаторов, содержащих кристаллические цеолиты, в основном связана с увеличением числа центров, доступных для реагирующих веществ в единице объема катализатора.

Относительная характеристика этих центров по силе кислотности не установлена, и, по-видимому, их каталитические свойства нельзя сопоставить с какой-либо одной, монотонно изменяющейся функцией. Это вытекает из того, что химические изменения активных центров в разной степени сказываются на активности в отношении различных реакций.

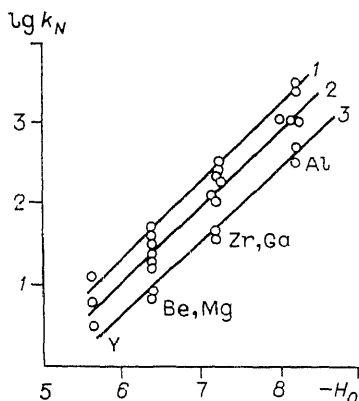


Рис. 3. Зависимость каталитической активности бинарных окисно-кремниевых катализаторов от силы их кислотности, характеризуемой функцией Гаммета.

1 — 350°C; 2 — 325°C; 3 — 300°C.

Природа активных центров и связь каталитической активности с их кислотностью были предметом изучения ряда доложенных работ: для алюмокремниевых катализаторов в докладе Преттра и сотр. [74], кремнемагниевого в докладе Бремера и Штейнберга [75], фторированной окиси алюминия в докладе Антипиной и сотр. [76] и др.

Для отдельных групп катализаторов и реакций наблюдается четкая корреляция между каталитической активностью и силой кислотных центров. На рис. 3 приведена соответствующая зависимость для бинарных окисно-кремниевых соединений в отношении реакции дегидратации изопропилового спирта. Кислотность определялась индикаторным методом с оптическим количественным контролем превращения индикатора (Карачиев).

Тем не менее при рассмотрении широкого круга реакций надо заключить, что и для этого типа катализаторов характер промежуточного взаимодействия не может быть во всех случаях сведен к чисто протолитическому.

В результате кислотные характеристики катализатора — число и сила кислотных мест — уже не могут однозначно определять его каталитические свойства. Еще резче это проявляется в случае катализаторов, обладающих свойствами апротонных кислот или оснований, так как донорно-акцепторное взаимодействие более специфично и изменения энергии связи не могут быть выражены в виде зависимости от одной функции типа силы кислотных центров.

На твердых катализаторах гетеролитические реакции могут осуществляться на различных протонных или апротонных центрах, различающихся по своей химической природе и характеру взаимодействия с реагирующими веществами. Это не уменьшает значения связи между силой кислых мест и их удельной каталитической активностью, но соответствующие зависимости, по-видимому, носят менее общий характер по сравнению с гомогенным кислотно-основным катализом.

Выяснение особенностей промежуточного взаимодействия в зависимости от химической природы активных центров позволит ввести дополнительные характеристики, необходимые наряду с кислотностью для предвидения каталитического действия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переходя к общим выводам, надо признать, что хотя природа каталитического действия в основных чертах ясна, общая и строгая теория предвидения каталитической активности пока не может быть построена. Это обусловлено чрезвычайной сложностью расчета скоростей даже простейших химических реакций.

Поэтому в течение еще длительного времени придется довольствоваться частными и приближенными зависимостями, справедливыми лишь для отдельных групп катализаторов и реакций.

Основой для создания таких частных обобщений может служить разделение проблемы предвидения на две части: зависимость скорости каталитической реакции от энергии промежуточного взаимодействия и последней — от химического состава катализатора.

При определении энергии промежуточного взаимодействия более плодотворным оказался подход с позиций локального взаимодействия. На этом пути достигнуты определенные успехи для отдельных групп реакций. В первую очередь надо упомянуть зависимость активности от кислотности в кислотном катализе, от энергии связи кислорода для многих реакций окисления, энергии связи водорода для процессов гидрогенизации и др. Число таких частных обобщений, несомненно, будет быстро возрастать по мере расширения экспериментальных возможностей измерения энергий связи реагирующих веществ с катализатором. Для того чтобы эти зависимости превратились в закономерности подбора катализаторов, они должны быть развиты в направлении выявления функциональной зависимости упомянутых энергий связи от состава и электронной структуры компонентов катализатора. Развитие расчетных и экспериментальных методов позволяет ожидать быстрый прогресс в этом направлении.

Для уточнения границ применимости частных закономерностей подбора необходимо детальное изучение механизма каталитических реакций и взаимодействия реагирующих веществ с твердыми катализаторами.

Пока возможности практического использования теории предвидения каталитического действия невелики, предстоит очень большая работа, но контуры будущей теории уже начинают проявляться, и надо полагать, что дальнейшее ее развитие будет происходить убастряющимися темпами. Этому в значительной степени будет способствовать объединение усилий ученых различных стран.

Я надеюсь, что работа заканчивающегося IV Международного конгресса по катализу поможет как этому объединению, так и быстрому прогрессу в развитии теории предвидения каталитического действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе И. И., Федоров В. С., Гуревич Б. Ю. и др. // Основы предвидения каталитического действия. — М., 1970. — Т. 2. — С. 210—220.
2. Крылов О. В., Фокина Е. А. // Там же. — С. 221—227.
3. Агудо А. Л., Бедкок Ф. Р., Стоун Ф. С. // Там же. — С. 169—177.
4. Дудзик З., Цветанович Р. Дж. // Там же. — С. 177—186.
5. Шеве Ю., Шульц И. В. // Там же. — С. 413—418.
6. Розовский А. Я., Каган Ю. Б. // Там же. — С. 319—326.
7. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М., 1955. — С. 5—28.
8. Бонд Дж. // Основы предвидения каталитического действия. — М., 1970. — Т. 2. — С. 250—257.

9. Абен П. С., Платтью И. С., Стоутхамер Б.//Там же.— Т. 1.— С. 322—327.
10. Полторац О. М., Боронин В. С., Митрофанова А. Н.//Там же.— Т. 2.— С. 258—268.
11. Крафт М., Шпиндлер Г.//Там же.— С. 268—274.
12. Ринеккер Г.//Там же.— С. 19—34.
13. Де Бур Я. Х.//Там же.— Т. 1.— С. 11—16.
14. Дежелъ Р.//Там же.— Т. 2.— С. 69—79.
15. Ван Хардевелд Р., Хартог Ф.//Там же.— С. 275—286.
16. Borekov G. K. Coll. Les oxydes du soufre dans la Chimie moderne.— Toulouse: Edouard Prinat, 1968.— P. 221.
17. Кенней К. Н.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 2.— С. 425—431.
18. Балавдин А. А. Мультиплетная теория катализа. Ч. 2. Энергетические факторы в катализе.— М.: Изд-во МГУ, 1964.— 243 с.
19. Гарнетт Дж., Ходжес Р. Дж., Соллих-Баумгартнер В. А.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 1.— С. 62—73.
20. Балавдин А. А., Клабуновский Е. И., Толстопопова А. А.//Там же.— С. 421—431.
21. Поллер Г., Андреу П., Шмитц Э. и др.//Там же.— Т. 2.— С. 385—392.
22. Андреу П., Поллер Г., Перозо С. и др.//Там же.— С. 392—399.
23. Белоусов В. М., Гершингорина К. В.//Там же.— Т. 1.— С. 260—265.
24. Дауден Д. А., Шнелл К. Р., Уокер Дж. Т.//Там же.— Т. 2.— С. 198—210.
25. Перниконе Н., Либерти Дж., Эрсини Л.//Там же.— Т. 1.— С. 244—251.
26. Ното Ю., Фукуда К., Ониси Т., Тамару К.//Там же.— С. 389—395.
27. Одзак А., Ан Х., Кимура К.//Там же.— С. 409—417.
28. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках.— М.: Физматгиз, 1960.
29. Hauff K./Advances in Catalysis.— 1957.— V. 9.— P. 187—203.
30. Кейер Н. П.//Основы предвидения каталитического действия.— М.— 1970.— Т. 1.— С. 133—140.
31. Бозон-Вердюр Ф., Тешнер С. Ж.//Там же.— С. 110—118.
32. Марголис Л. Я.//Там же.— С. 225—232.
33. Чимино А., Индовина В., Пепе Ф., Скьявелло М.//Там же.— С. 168—175.
34. Cimino A., Schiavello M., Stone F. S.//Disc. Faraday Soc.— 1966.— N 41.— P. 350—361.
35. Годи Дж. В., Маккэйн С. С., Портер Э. А.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 1.— С. 232—239.
36. Фельдблюм В. Ш.//Там же.— С. 192—199.
37. Кубокава Ю., Адачи Т., Томино Т., Одзава Т.//Там же.— С. 403—409.
38. Borekov G. K.//Adv. Catalysis.— 1964.— V. 15.— P. 285—339.
39. Дункен Х. Х., Опиц Х.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 1.— С. 73—81.
40. Берсукер И. Б., Будников С. С.//Там же.— С. 82—88.
41. Косе П., Рос П., Шахтшнейдер И. Х.//Там же.— С. 184—192.
42. Ионеда Ю.//Там же.— Т. 2.— С. 35—49.
43. Захтлер В. М. Х., Доргело Г. Я. Х., Фаренфорт Я., Воорхеве Р. Я. Х.//Там же.— Т. 1.— С. 355—365.
44. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И.//Там же.— С. 365—374.
45. Клиссурски Д. Г.//Там же.— С. 374—379.
46. Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А.//Там же.— С. 343—354.
47. Коловертнов Г. Д. Дис. ...канд. хим. наук.— Новосибирск, 1965.— 159 с.
48. Трифиро Ф., Чентола П., Паскуон И., Иру П.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 1.— С. 218—225.
49. Гельбштейн А. И., Строева С. С., Бакши Ю. М., Миценко Ю. А.//Там же.— С. 251—259.
50. Алхазов Т. Г., Беленький М. С., Алексеева Р. И.//Там же.— С. 212—217.
51. Fundamentals of gas-surface interactions.— N. Y.— L.: Acad. Press, 1967.
52. Дмитриенко Н. М., Кузнецов Л. Д., Рабина П. Д. и др.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 1.— С. 328—336.
53. Дежелъ Р.//Там же.— Т. 2.— С. 69—79.
54. Dowden D. A.//J. Chem. Soc.— 1950.— P. 242—265.
55. Dowden D. A., Reynolds P. W.//Disc. Faraday Soc.— 1950.— N 8.— P. 184.
56. Любарский Г. Д., Евзерихин Е. И., Слинкин А. А.//Кинетика и катализ.— 1964.— Т. 5, № 2.— С. 311—318.
57. Holl W. K., Emmett P. H.//J. Phys. Chem.— 1958.— V. 62.— P. 816.
58. Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H.//J. Catal.— 1965.— V. 4.— P. 654—664; Sachtler W. M. H., Jongepier N.//J. Catal.— 1965.— V. 4.— P. 665—671.

59. Жаворонкова К. Н., Боресков Г. К., Некипелов В. Н.//Докл. АН СССР.— 1967.— Т. 177, № 5.— М. 1124—1127.
60. Каденхед Д. А., Вагнер Н. Дж., Торп Р. Л.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 1.— С. 283—290.
61. Мани Р. С., Кульбе К. К.//Там же.— С. 306—316.
62. Garner J. L., Sollich — Baumgartner W. A.//Adv. Catalysis.— 1966.— V. 16.— P. 95—121.
63. Хоррекс С., Мойес Р. Б., Сквайр Р. С.//Основы предвидения каталитического действия.— М., 1970.— Т. 1.— С. 277—283.
64. Сокольский Д. В.//Там же.— С. 462—469.
65. Мерта Р., Понец В.//Там же.— Т. 2.— С. 84—93.
66. Rooney J. J., Webb G.//J. Catal.— 1964.— V. 3.— P. 488—501.
67. Хориути Дз., Мияхара К.//Основы предвидения каталитического действия.— 1970.— Т. 1.— С. 442—452.
68. Киперман С. Л.//Там же.— С. 452—461.
69. Рабо Дж. А., Энджелл К. Л., Шомейкер В.//Там же.— Т. 2.— С. 115—128.
70. Нисидзава Т., Хаттари Х., Уэмацу Т., Сиба Т.//Там же.— С. 129—134.
71. Исаков Я. И., Клячко-Гурвич А. Л., Худиев А. Т. и др.//Там же.— С. 135—144.
72. Топчиева К. В., Романовский Б. В., Пигузова Л. И. и др.//Там же.— С. 144—151.
73. Грязнова З. В., Ермилова М. М., Баландин А. А. и др.//Там же.— С. 161—169.
74. Мург де Л., Бартоломеф Д., Фигера Ф. и др.//Там же.— С. 187—192.
75. Бремер Г., Штейнберг К. Х.//Там же.— С. 339—344.
76. Антипина Т. В., Булгаков О. В., Уваров А. Б.//Там же.— С. 345—353.

2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

[100 лет Периодического закона химических элементов.— М.,
1971.— С. 231—241]

Предсказательная сила периодического закона Д. И. Менделеева, самого глубокого обобщения химических свойств элементов, распространяется и в область таких сложных химических явлений, как каталитические процессы. Очень широкое и быстро растущее практическое использование катализа определяет чрезвычайную важность раскрытия законов изменения каталитических свойств элементов, их соединений и более сложных композиций.

Хотя закономерности катализа разъяснены далеко не в полной мере, не подлежит сомнению их глубокая химическая сущность. Каталитическое действие вызывается промежуточным химическим взаимодействием катализатора с реагирующими веществами. Это открывает новый путь химических реакций, обычно более сложный по числу стадий и составу активных комплексов, но вместе с тем и более легкий, при положительном катализе, благодаря меньшей энергии и повышенной концентрации активных комплексов всех стадий.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева является поэтому основой для обобщений данных и по каталитическим свойствам веществ. Стремления к этому высказывались давно, но реализация этого требует преодоления значительных трудностей. Первая имеет общий характер и связана с чрезвычайной сложностью перехода от электронной структуры элемента к химическим свойствам его соединений и особенно к скорости химического взаимодействия, без чего невозможно предвидение каталитических свойств. Расчетным путем, исходя из электронной структуры реагентов, пока невозможно предсказать скорость даже простейших некаталитических реакций.

Вторая трудность специфична для катализа и вызвана исключительным разнообразием форм промежуточного взаимодействия при каталитических процессах. Даже для простейших каталитических реакций часто наблюдается несколько путей каталитического взаимодействия. В зависимости от химической природы катализатора возможны разнообразные химические воздействия на активные комплексы реакционного пути, приводящие к изменению скорости и направления реакции. Это может быть образование и разрыв двухэлектронных связей, образование ионов, протолитическое взаимодействие с переходом протона от катализатора к реагирующему веществу или в обратном направлении, переход электронов на свободные орбитали катализатора и реагирующих веществ, образование π -комплексов, водородных связей и многое другое. Отсюда вытекает практически неограниченное число возможных каталитических воздействий на определенную реакцию путем участия катализатора в образовании активных комплексов и исключительное разнообразие явлений катализа.

Корреляция каталитических свойств химических соединений с положением элементов в периодической системе должна поэтому ограничиваться лишь отдельными группами каталитических реакций с одинаковым механизмом.

В пределах этих групп во многих случаях удается отчетливо установить корреляцию с периодическим законом. Таблица Менделеева широко используется при изыскании катализаторов для разнообразных химических реакций. Я попытаюсь проиллюстрировать это для основных групп каталитических реакций, а именно: для каталитических реакций окисления-восстановления и кислотно-основных реакций. Моя задача затрудняется тем, что экспериментальные данные по каталитическим свойствам различных веществ хотя и весьма многочисленны, но в большинстве случаев плохо сопоставимы, главным образом из-за различий в условиях и методах определения каталитической активности. Надо учитывать также возможность затухивания или искажения корреляции с периодическим законом в результате наложения изменений других свойств, как, например, устойчивости определенных фаз в условиях реакции, кристаллохимической структуры, образования новых соединений и т. п. Хотя все эти изменения также определяются в конечном счете электронной структурой элементов, образующих катализатор, их суперпозиция может проявляться в форме более сложных зависимостей.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

К группе гетерогенных каталитических реакций окисления-восстановления относится большое число важных промышленных процессов: гидрирование олефинов, ароматических и других соединений с кратными связями, гидрирование CO и CO₂ до метана, синтез аммиака, синтез углеводородов и спиртов из CO и водорода, гидрогенолиз серусодержащих соединений, получение водорода конверсией метана и CO с водяным паром, окисление SO₂ в производстве серной кислоты, окисление аммиака в производстве азотной кислоты, полное окисление углеводородов и других органических соединений, парциальное окисление углеводородов и спиртов с целью получения окиси этилена, формальдегида, фталевого

ангидрида, акролеина, нитрила акриловой кислоты и других кислород-содержащих продуктов, дегидрирование углеводов для получения олефинов и диолефинов и многие другие.

Все эти процессы относятся к классу гомолитических каталитических процессов, при которых промежуточное взаимодействие с катализатором включает гомолитический разрыв двухэлектронных связей в реагирующих веществах и образование связей с катализатором путем использования неспаренных электронов катализатора. Продуктами такого рода промежуточного взаимодействия могут быть диссоциативно адсорбированные водород, кислород, азот, углеводороды и другие реагирующие вещества. Это сугубо схематичное рассмотрение в ряде случаев может быть детализировано путем учета изменений электронной плотности на отдельных орбиталях молекул реагирующих веществ. Так, например, при взаимодействии соединений с двойными связями с катализаторами, содержащими атомы элементов длинных периодов таблицы Менделеева, имеет место как переход электронов с заполненной связывающей орбитали олефина к металлу (σ -орбиталь), так и переход электронов с d -орбитали металла на разрыхляющую орбиталь олефина.

Замечательно, что все активные катализаторы процессов окисления и восстановления, весьма различные по своему составу, обладают одним общим свойством — они обязательно содержат хотя бы один из элементов, расположенных во второй половине длинных периодов системы Менделеева, т. е. элементы с частично не заполненными d -оболочками. Это видно из рис. 1, на котором в клетках, выделенных жирными линиями, отмечены элементы, обладающие в элементарной форме или в виде соединений (окислов, сульфидов и др.) высокой каталитической активностью в отношении указанных реакций. Высокой каталитической активностью по отношению по крайней мере к некоторым из этих реакций обладают также катализаторы, содержащие соединения редкоземельных элементов с недостроенными f -оболочками, но их каталитические свойства еще не изучены достаточно подробно, хотя и представляют очень большой научный и практический интерес.

Элементы с незаполненными d - или f -оболочками, являющиеся необходимыми компонентами активных катализаторов реакций окисления-

H										He
Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac								

Рис. 1. Каталитическая активность в отношении реакций окисления-восстановления.

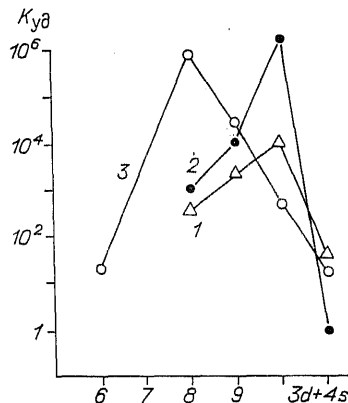


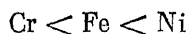
Рис. 2. Удельная каталитическая активность металлов 4-го периода.

1 — $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$; 2 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$;
3 — $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

восстановления, обладают различной каталитической активностью в отношении разных реакций. В большинстве случаев активность первоначально возрастает с увеличением числа d -электронов и проходит через максимум, положение которого определяется природой катализируемой реакции. Некоторые зависимости для катализаторов в форме металлов приведены на рис. 2. Кривая 1 представляет изменение удельной каталитической активности металлов в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде [1]. В 4-м периоде максимум каталитической активности лежит у никеля, т. е. соответствует почти полному заполнению d -зоны. Завершение заполнения d -зоны при переходе от никеля к меди приводит к резкому снижению каталитической активности. Эта зависимость обусловлена влиянием электронной структуры металла на характер и энергию поверхностного взаимодействия с водородом. На металлах с незаполненной d -зоной адсорбция водорода протекает с большой скоростью и даже при низких давлениях равновесное заполнение поверхности значительно. При адсорбционно-десорбционном механизме обмена максимальная скорость реакции достигается при заполнении поверхности катализатора хемосорбированным водородом приблизительно наполовину. Поэтому падение энергии связи водорода с металлом при хемосорбции в ряду железо — кобальт — никель с уменьшением числа неспаренных электронов в d -зоне приводит к увеличению каталитической активности в отношении реакции изотопного обмена. При переходе к следующему металлу — меди, с заполненной d -зоной, энергия связи водорода и скорость хемосорбции резко уменьшаются. Медь хемосорбирует водород с заметной скоростью лишь при высоких температурах (выше 400°C). В соответствии с этим очень мала и удельная каталитическая активность меди в отношении реакции обмена атомами водорода.

Совершенно аналогично, но еще более резко меняется в пределах 4-го периода удельная каталитическая активность металлов в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом при большом избытке водорода (кривая 2) [2].

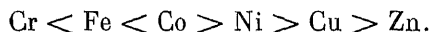
Сходная последовательность изменения удельной каталитической активности вытекает и из данных Бика [3] по гидрированию этилена:



и данных Кэмбелла [4] по изотопному обмену между аммиаком и водородом:



Близкая зависимость, отличающаяся смещением максимума к кобальту, найдена Кацем, Кистяковским и Штейнером [5] для рекомбинации атомов водорода:



При гидрировании карбонильной связи качественно наблюдается та же последовательность изменения удельной каталитической активности с максимумом у никеля, как и при гидрировании двойных связей, но падение активности при переходе к меди значительно меньше. Для реакции синтеза аммиака из азота и водорода (кривая 3, рис. 2), при которой лимитирующим этапом является хемосорбция азота, максимум каталитической активности смещен в сторону меньшего числа d -электронов и лежит у железа [6]. Удельная каталитическая активность никеля в отношении этой реак-

Рис. 3. Каталитическая активность металлов в отношении разложения аммиака (800°C , $P = 1$ атм).

ций на три порядка ниже активности железа. По-видимому, энергия связи азота с поверхностью железа наиболее близка к оптимальному значению для процесса синтеза аммиака; на хrome она слишком велика, в результате чего очень медленно протекают последующие этапы гидрирования хемосорбированного азота; на никеле же энергия хемосорбции азота слишком мала и сорбция происходит очень медленно. Это предположение согласуется и с данными по кинетике синтеза аммиака на различных металлах.

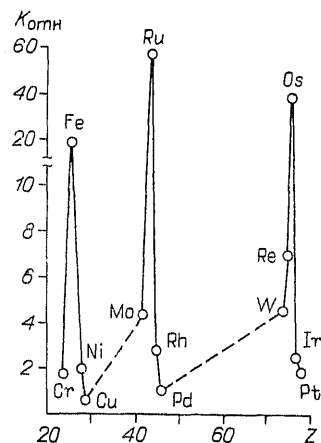
В следующих длинных периодах изменение каталитической активности металлов аналогично найденному для 4-го периода. Так, для реакций гидрирования максимум активности, по данным различных исследователей, лежит у Rh или Rd в 5-м периоде и у Pt — в 6-м. По изменению активности металлов с одинаковым числом d -электронов в разных периодах экспериментальные данные несколько расходятся. Для реакций гидрирования проявляется тенденция к росту активности с увеличением порядкового номера в вертикальных столбцах таблицы Менделеева. Так, Абен с сотр. [7] для реакции гидрирования бензола нашел, что платина почти в три раза активнее никеля, но в то же время активность последнего в семь раз превышает активность палладия.

На рис. 3 представлены каталитические активности металлов 5-го и 6-го периодов в отношении реакции разложения аммиака.

Для соединений переходных элементов каталитические свойства в пределах длинных периодов качественно меняются, так же как и для металлов; наибольшей величины активность достигает вблизи окончания заполнения d -зоны с последующим более или менее резким снижением. Однако в отличие от металлов наблюдаются значительные колебания каталитической активности в пределах периода [8—10].

В Институте катализа СО АН СССР было показано, что каталитическая активность окислов в отношении рассматриваемых реакций зависит от энергии связи кислорода на поверхности окисла (рис. 4). Активность возрастает с понижением энергии связи кислорода. Последняя же величина зависит от легкости изменения валентного состояния катиона металла в окисле, определяемой его электронной структурой. Отсюда вытекает возможность регулирования каталитической активности окисных катализаторов путем введения добавок. Как было показано в нашем институте Коловертновым [12], добавка окислов, содержащих более электроотрицательный катион, уменьшает энергию связи кислорода и повышает соответственно каталитическую активность.

Периодичность в изменении каталитических свойств проявляется и в действии промоторов. Примером могут служить ванадиевые катализаторы окисления двуокиси серы в производстве серной кислоты, промотируемые пиросульфатами. Наибольшей активностью обладают катализаторы, промотированные пиросульфатами металлов I группы, причем активность возрастает с увеличением порядкового номера промотирующего металла



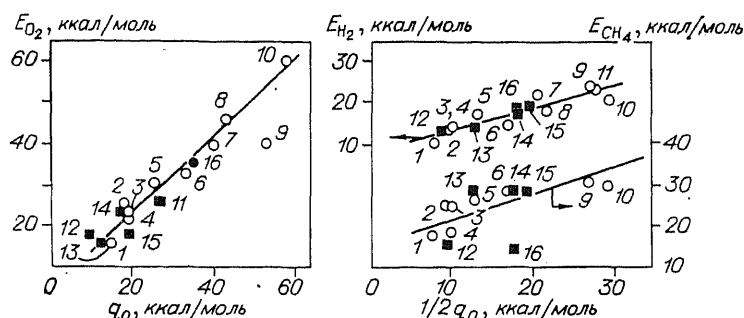


Рис. 4. Зависимость каталитической активности окислов от энергии связи кислорода на поверхности.

1 — Co_3O_4 ; 2 — CuO ; 3 — NiO ; 4 — MnO_2 ; 5 — Cr_2O_3 ; 6 — Fe_2O_3 ; 7 — PbO ; 8 — V_2O_5 ; 9 — ZnO ; 10 — TiO_2 ; 11 — CdO ; 12 — ZnCo_2O_4 ; 13 — NiFe_2O_4 ; 14 — CdFe_2O_4 ; 15 — MgFe_2O_4 ; 16 — ZnCr_2O_4 .

(рис. 5). Аналогично изменяется активность и в отношении реакции изотопного обмена в кислороде. При этом энергия активации меняется симбатно, а логарифм скорости реакции — антибатно с изменением электроотрицательности щелочного металла.

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Периодическое изменение электронной структуры атомов элементов проявляется в периодической вариации каталитических свойств их соединений и в области гомогенного катализа реакций окисления-восстановления в растворах. Этот класс каталитических реакций, осуществляемых с помощью комплексных ионов переходных металлов, был открыт и изучен сравнительно недавно. Он включает реакции гидрирования в растворах соединений с двойной связью, присоединение CO и водорода к олефинам (оксосинтез), перемещение двойной связи, полимеризацию диенов, окисление олефинов кислородом в альдегиды и кетоны, гидратацию ацетилена и др. Некоторые из этих реакций, как, например, окисление этилена в ацетальдегид с помощью палладиевого катализатора и оксосинтез с использованием кобальтового катализатора, уже получили широкое применение в промышленности.

В каталитических реакциях этого типа реагирующие вещества в процессе промежуточного взаимодействия с катализатором входят в форме лигандов в состав комплексного иона металла-катализатора. Реакция облегчается благодаря возможности выгодной ориентации реагентов, образующих лиганды комплексного иона металла-катализатора, достижению оптимальных значений энергий связи реагентов с катализатором путем вариации химической природы и конфигурации остальных лигандов, облегчению электронных переходов в результате участия в них центрального атома, поляризации реагентов в поле центрального атома и лигандов и др.

Воздействие этих факторов существенно зависит от электронной структуры центрального атома каталитического комплекса. Так же как и твердые катализаторы реакций окисления-восстановления, комплексные

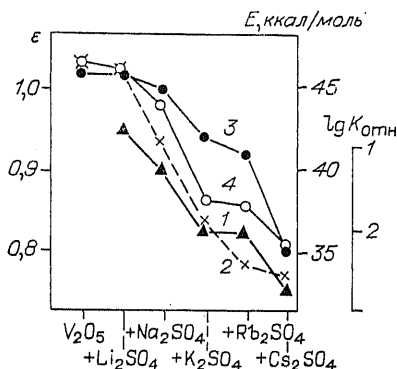


Рис. 5. Каталитическая активность пятиокси ванадия, промотированной сульфатами щелочных металлов.

1 — относительная скорость обмена в молекулярном кислороде; 2 — относительная скорость окисления SO_2 ($K_{\text{отн}}$); 3 — энергия активации обмена (E); 4 — электроотрицательность щелочного металла (ϵ).

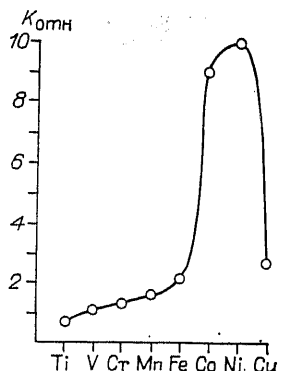
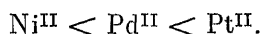


Рис. 6. Относительная активность ацетилацетонатных комплексов металлов 4-го периода по данным В. Г. Липовича, Ф. К. Шмидта, И. В. Калечица.

гомогенные катализаторы обязательно содержат в своем составе один из переходных элементов. Обычно это атомы или ионы с числом d -электронов от 6 до 10, чаще всего с 8 d -электронами. При прочих равных условиях каталитическая активность с увеличением числа электронов центрального атома вначале возрастает, достигает максимума и далее падает. На рис. 6 представлена каталитическая активность сложных катализаторов, содержащих комплексы ацетилацетонатов переходных металлов, в зависимости от числа электронов центрального атома, для реакции гидрирования бензола, по данным Калечица с сотр. [14]. Сходные зависимости найдены и для гидрирования олефинов. Та же тенденция изменения активности наблюдается и для металлов следующих длинных периодов.

При этом, согласно Галперну [15], у металлов одной и той же группы каталитическая активность возрастает с ростом порядкового номера:



Указанные последовательности изменения активности могут несколько модифицироваться при вариации природы остальных лигандов в комплексном катализаторе.

Наблюдаемая зависимость каталитической активности от положения катализирующего металла в периодической системе и, следовательно, от его электронной структуры определяется рядом факторов, влияющих на скорость различных этапов каталитического процесса. Так, например, каталитическое гидрирование двойной связи включает следующие этапы:

1. Разрыв связи в молекуле водорода и связывание его катализатором в форме H^- . При гетеролитической диссоциации молекулы водорода гидридный ион вытесняет из комплекса отрицательно заряженный лиганд, например Cl^- , с одновременным переходом в раствор протона. При гомолитической диссоциации водорода присоединение H^- приводит к увеличению

как координационного числа комплекса, так и положительного заряда центрального атома.

2. Присоединение гидрируемого вещества с помощью π -связи к катализирующему комплексу. При этом одновременно происходит заполнение свободной разрыхляющей π -орбитали гидрируемого вещества за счет электронов заполненных d -орбиталей металла и заполнение σ -орбитали металла электронами, переходящими со связывающей π -орбитали двойной связи реагента.

3. Вклинивание водорода с превращением π -связи в σ -связь.

4. Присоединение второго атома водорода и отщепление продукта. В качестве примеров на рис. 7 приведена схема гидрирования фумаровой кислоты (Галперн с сотр. [15]), катализируемого комплексами рутения при гетеролитической диссоциации водорода, и на рис. 8 — схема гидрирования этилена с использованием в качестве катализатора комплексов родия при гомолитической диссоциации водорода (Вилкинсон [16]).

Приведенные выше закономерности изменения каталитической активности комплексов металлов в зависимости от числа d -электронов возникают в результате наложения ряда корреляций:

1. Изменения стабильности комплексов в зависимости от числа d -электронов. Простое рассмотрение в рамках теории кристаллического поля, основанное на характере расщепления d -уровней в сильных полях, позволяет ожидать максимума в случае октаэдрической координации вблизи 6, а при плоской квадратной координации — вблизи $8d$ -электронов.

2. Изменения энергии связи водорода в комплексе, зависящей в случае гомолитической диссоциации водорода от восстановительной способности центрального иона. Обычно энергия связи возрастает в пределах длинных периодов до d^{10} . Оптимальным для каталитической активности является среднее значение энергии связи водорода q ; при малой величине q медленно протекает связывание водорода комплексом, а при большом q затрудняется этап присоединения водорода к гидрируемому веществу.

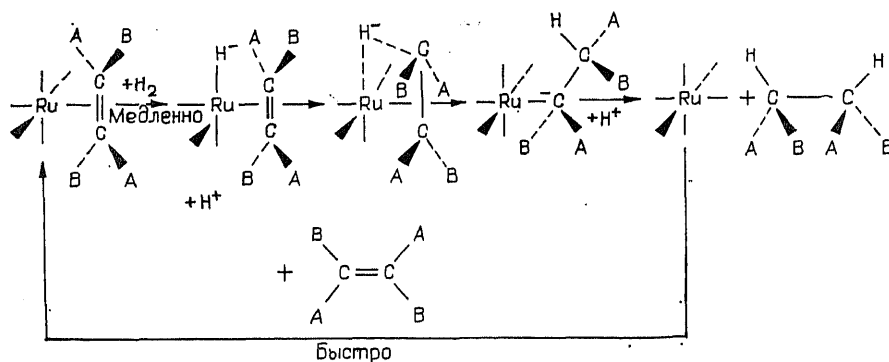


Рис. 7. Схема гидрирования фумаровой кислоты (Галперн с сотрудниками).

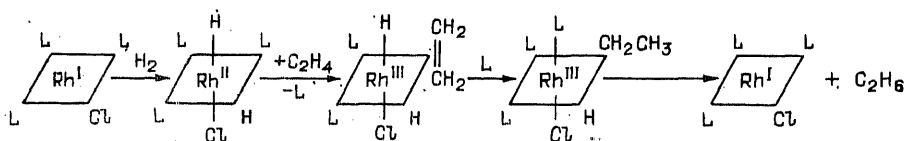


Рис. 8. Схема гидрирования этилена на комплексном родиевом катализаторе (Вилкинсон с сотрудниками).

3. Необходимости наличия заполненных *d*-орбиталей центрального атома для образования π -связи с гидрируемым веществом.

В результате каталитическая активность достигает максимума обычно у металлов VIII группы. Максимум может смещаться в зависимости от природы реактантов, а также наличия других лигандов в составе катализатора.

РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА

Совершенно иначе обстоит дело для другой важнейшей группы каталитических процессов — реакций кислотно-основного катализа. По этому механизму протекает большинство каталитических реакций, в том числе важнейшие процессы нефтепереработки — каталитический крекинг, изомеризация, циклизация, алкилирование, полимеризация и многие другие. Это наиболее крупнотоннажные промышленные каталитические процессы. Как показано на рис. 9, каталитическая активность в отношении этих реакций не ограничивается соединениями переходных элементов.

Активными промышленными катализаторами являются соединения бора, фтора, алюминия, кремния, фосфора, серы и других элементов, обладающие резко выраженными кислотными свойствами, или соединения элементов I и II групп, обладающие основными свойствами. Это обусловлено тем, что каталитические реакции этого типа протекают в результате промежуточного протолитического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором или взаимодействия с участием неподеленной пары электронов. В первом случае каталитическая активность должна зависеть от легкости передачи протона реактанту (кислотный катализ) или отрыва протона от реактанта (основной катализ).

В случае гомогенного катализа в растворах Бренстедом [17] еще в 20-х годах была установлена корреляция между кислотностью или основностью катализатора и его каталитической активностью для большого числа гетеролитических реакций. Менее отчетливо и с определенными ограничениями эта корреляция проявляется и при кислотно-основном катализе на твердых катализаторах. Осложнения связаны с тем, что при ге-

H										He
Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac								

1
 2

Рис. 9. Элементы, образующие наиболее активные катализаторы кислотного (1) и основного (2) катализа.

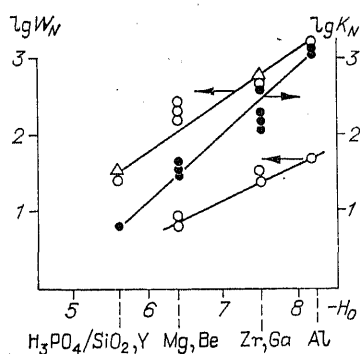


Рис. 10. Зависимость каталитической активности от кислотности бинарных окисно-кремниевых катализаторов в отношении реакции дегидратации изопропилового спирта.

терогенном кислотном-основном катализе молекулы реагирующих веществ наряду с протолитическим взаимодействием с катализатором остаются обычно связанными с его поверхностью под воздействием электростатических и обменных сил, что оказывает дополнительное влияние на реакционный путь и энергию активного комплекса. Тем не менее для отдельных групп твердых катализаторов наблюдается четкая корреляция между каталитической активностью и силой кислотных центров. Примером может служить линейная зависимость каталитической активности от кислотности в случае аморфных бинарных окиснокремниевых соединений в отношении реакций дегидратации спиртов и изомеризации олефинов, по данным Каракчиева и Коцаренко [18] (рис. 10). Обобщение понятия кислотности, согласно Льюису, позволяет распространить эти корреляции и на каталитические реакции, в которых промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором осуществляется с участием неподеленной пары электронов.

Основываясь на этих корреляциях и зависимости кислотных и основных свойств соединений от электронной структуры элементов, можно объяснить распределение в таблице Менделеева элементов, соединения которых обладают высокой каталитической активностью в отношении реакций кислотного и основного катализа. Кислотные свойства изменяются симбатно электроотрицательности элемента. В периодической системе элементов в пределах отдельных групп кислотность соединений и соответственно их каталитическая активность в отношении реакций кислотного катализа снижаются с увеличением порядкового номера. При перемещении в длинных периодах слева направо кислотность соединений и каталитическая активность в отношении указанных реакций возрастают. Противоположным образом меняется каталитическая активность в отношении реакций основного катализа. В соответствии с этим наиболее активны в отношении кислотного катализа соединения элементов, расположенных в конце первых периодов. В отношении основного катализа наиболее активны соединения элементов, расположенных в нижней части первых групп.

Зависимость кислотных свойств и каталитической активности от положения элементов в периодической системе проявляется и в случае бинарных катализаторов. Так, аморфные катализаторы на основе соединений кремниевой кислоты с окислами Me_2O_3 по каталитической активности в отношении реакции дегидратации изопропилового спирта располагаются в следующий ряд:

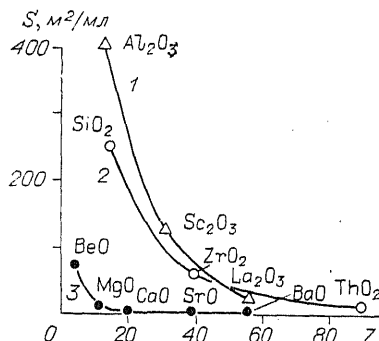


совпадающий с уменьшением кислотности.

Важной характеристикой твердых катализаторов является величина поверхности в единице объема. Для многих активных промышленных катализаторов внутренняя поверхность достигает сотен квадратных метров в миллилитре катализатора. При осуществлении каталитических процессов при высоких температурах эта поверхность должна сохраняться при длительной работе катализатора. В каталитической практике очень распространено применение носителей, веществ, инертных в отношении каталитической активности, но устойчиво сохраняющих развитую поверхность, на которой распределяется каталитически активный компонент.

Интересно отметить, что возможность получения и сохранения большой площади поверхности соединений различных элементов отчетливо

Рис. 11. Поверхность окислов в зависимости от порядкового номера элементов (прокаливание при 800°C (1, 3) и 1000°C (2)).



связана с их положением в периодической системе. Так, для наиболее распространенных носителей — окислов в Институте катализа СО АН СССР было установлено [19], что в области температур, ниже температуры Таммана, возможность сохранения развитой поверхности при высоких температурах уменьшается в пределах групп периодической системы с увеличением порядкового номера элемента (рис. 11). Так, у окислов SiO_2 , ZrO_2 и ThO_2 после прокаливания при 1000°C поверхности сохраняются соответственно на уровне 250, 60 и 8 $\text{м}^2/\text{мл}$. Температуры плавления указанных окислов меняются в противоположном направлении. Сохранение развитой поверхности после прогрева при высоких температурах определяется, таким образом, не температурой плавления окисла, а другими его свойствами. По-видимому, существенную роль в пределах отдельных групп играет степень ковалентности связи в окисле, определяющая ее пространственную локализацию, снижающаяся с увеличением порядкового номера элемента. Отсюда следует, что носители и катализаторы, устойчиво сохраняющие развитую поверхность, при высоких температурах должны содержать преимущественно окислы элементов 2-го и 3-го периодов системы.

Приведенные примеры относятся к сравнительно простым каталитическим реакциям. В более сложных случаях корреляция с электронной структурой элементов проявляется гораздо менее отчетливо, так как ее влияние на отдельные этапы сложных каталитических процессов может проявляться в противоположных направлениях и приводить к весьма запутанным зависимостям. Периодическая система является наиболее глубоким законом проявления химических свойств элементов, а следовательно, и их каталитических свойств. Тем не менее для создания теории предвидения каталитического действия и решения практических задач подбора состава катализаторов определенных реакций на основе электронной структуры элементов необходимо дополнительно раскрыть закономерности механизма каталитической реакции и природы промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором. Это требует большой теоретической и экспериментальной работы с использованием как химических, так и разнообразных физических методов исследования. Решение этой проблемы находится еще в начальной стадии.

Хотя изложенные выше корреляции и не решают проблему предвидения каталитического действия, они существенны для решения кардинального вопроса о его природе. Аналогия в изменении каталитических свойств элементов и их соединений с изменением основных химических свойств является наиболее общим доказательством глубокой химической сущности катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдеев М. А., Боресков Г. К., Сливко М. Г.//Проблемы кинетики и катализа.— М., 1957.— Т. 9.— С. 61—75.
2. Боресков Г. К., Сливко М. Г., Филиппова А. Г., Гурьянова Р. Н.//Докл. АН СССР.— 1954.— Т. 94, № 4.— С. 713—715.
3. Beeck O.//Disc. Faraday Soc.— 1950.— N 8.— P. 118.
4. Kemball C.//Proc. Roy. Soc.— 1952.— V. 214.— P. 413.
5. Katz S., Kistiakovsky G. B., Steiner R. F.//J. Amer. Chem. Soc.— 1949.— V. 71, N 6.— P. 2258—2259.
6. Щеглов О. Ф., Боресков Г. К., Сливко М. Г.//Докл. АН СССР.— 1955.— Т. 105, № 1.— С. 123—125.
7. Абен П. С., Платтью И. С., Стоутхаммер Б.//Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу.— М., 1970.— Т. 1.— С. 322—327.
8. Боресков Г. К., Дзисяк А. П., Касаткина Л. А.//Кинетика и катализ.— 1963.— Т. 4, № 3.— С. 388—394.
9. Поповский В. В., Боресков Г. К.//Проблемы кинетики и катализа.— М., 1960.— Т. 10.— С. 67—72.
10. Андрушкевич Т. В., Поповский В. В., Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1965.— Т. 6, № 5.— С. 860—863.
12. Коловертнов Г. Д.: Дис. ...канд. хим. наук. Новосибирск, 1967.
13. Боресков Г. К., Касаткина Л. А.//Успехи химии.— 1968.— Т. 37, № 8.— С. 1462—1491.
14. Липович В. Г., Шмидт Ф. К., Калечиц И. В.//Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 4.— С. 939—941.
15. Halpern J., Harrod J. F., James B. R.//J. Amer. Chem. Soc.— 1961.— V. 83.— P. 753; 1966.— V. 88.— P. 5150—5155.
16. Osborn J. A., Wilkinson C., Young J. F.//Chem. Commun.— 1965.— N 2.— P. 17.
17. Bronsted J. N., Pederson K. J.//Z. Phys. Chem.— 1924.— Bd 108.— S. 185.
18. Каракчиев Л. Г., Коцаренко Н. С., Дзисько В. А., Горшкова Т. П.//Кинетика и катализ.— 1968.— Т. 9, № 2.— С. 282—288.
19. Боресков Г. К., Валькова Т. Г., Гагарина В. А., Левицкий Э. А.//Докл. АН СССР.— 1969.— Т. 189, № 5.— С. 1031—1034.

3. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРИРОДЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

[*Кинетика и катализ.* — 1977. — Т. 18,
вып. 5. — С. 1111—1121]

Понятие и название каталитического действия было установлено Берцелиусом в 1835 г. В последующем число фактов, относящихся к этому явлению, быстро возрастало, однако их объяснение с единой точки зрения формировалось очень медленно и длительное время оставалось неудовлетворительным. Это дало основание Оствальду в 1901 г. на съезде естествоиспытателей охарактеризовать катализ как «девственный лес, область неизвестного» в химической науке.

Интерес к явлениям катализа проявлял ряд русских ученых, но серьезное систематическое развитие этой области началось лишь после Великой Октябрьской социалистической революции. Это определилось двумя факторами: индустриализацией страны, потребовавшей для создания химической промышленности быстрой разработки и освоения каталитических методов, и общим бурным развитием науки, наступившим сразу после революции и сопровождавшимся созданием большого числа новых высших учебных заведений и исследовательских институтов, что вовлекло в научные исследования большое число талантливых людей.

За последние пятьдесят лет в нашей стране была создана передовая химическая, нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Около 80% продукции этих отраслей производится с помощью каталитических методов, и для этого используется более ста различных типов катализаторов. В подавляющем большинстве это оригинальные разработки, проведенные без использования иностранных лицензий. Они потребовали громадного творческого труда наших специалистов, в котором определенную помощь им оказали и фундаментальные исследования ученых.

Деятельность ряда крупных русских ученых — Л. В. Писаржевского, В. Н. Ипатьева, Н. Д. Зелинского, С. В. Лебедева — привела к возникновению новых школ и больших коллективов исследователей в области теории катализа. Создание общих подходов потребовало, однако, преодоления значительных трудностей.

Замедленное развитие теории гетерогенного катализа в значительной степени было связано с тем, что представление о его химической природе длительное время не получало признания. В то время химические превращения твердых тел рассматривались как фазовые превращения, а в применении к каталитическим реакциям это приводило к большим трудностям и вызвало справедливые возражения. Только после того, как было показано, что химическое взаимодействие газов и растворенных веществ с твердыми телами может приводить к образованию поверхностных соединений и было введено понятие химической адсорбции, стало возможным развивать правильный химический подход к явлениям гетерогенного катализа. В то же время была доказана невозможность протекания реакций гетерогенного катализа с промежуточными фазовыми превращениями катализатора [1—3].

Несмотря на это, ошибочные представления о возможности промежуточных фазовых превращений в гетерогенном катализе неоднократно появлялись и в более поздних работах [4]. Путаница связана с тем, что в процессе катализа часто происходят фазовые превращения катализатора, если его первоначальный состав не отвечает стационарному в условиях реакции; важно, что эти фазовые превращения не могут быть промежуточными стадиями каталитической реакции.

Наследие отрицательного отношения к химическому подходу в объяснении явлений гетерогенного катализа сохранилось на длительное время, развитие теории катализа на химической основе задержалось, и вместо него выдвигались предположения о решающей роли различных физических свойств твердых катализаторов.

Так, некоторые ученые (Боденштейн, Бредиг) высказывали мнение, что на поверхности твердых катализаторов возможно образование более плотной, конденсированной фазы, в которой реакция протекает с повышенной скоростью, например в результате простого увеличения концентраций реагирующих веществ. Выдвигались и теории, объяснявшие действие твердых катализаторов интенсивной, избирательной передачей энергии от катализатора к молекулам реагирующих веществ. Предполагалось, что роль катализатора заключается в ускорении образования активных молекул реагентов, содержащих избыточную энергию. Л. В. Писаржевский [5], так много сделавший для использования в химии электронных представлений, высказал предположение, что эту функцию выполняют электроны твердого катализатора. И. Е. Ададунов [6] полагал, что энергия передается от катализатора к реагирующим веществам в форме излучения и для активности необходимо совпадение частот спектраль-

ных линий катализатора и реагирующих веществ. В соответствии с этим он назвал свои представления радиационной теорией катализа. Независимо от оценки реальности предполагаемых переходов энергии эти представления не могут объяснить ускорения реакции под действием катализаторов. При протекании реакций гетерогенного катализа обычно имеет место равновесное распределение энергии во всей системе, и сколь бы ни был интенсивным обмен энергией между катализатором и реагентами, он не может увеличить концентрацию частиц с избыточной энергией в любой форме. Ускорение реакции возможно лишь в том случае, если промежуточное взаимодействие с катализатором откроет новый реакционный путь с меньшей высотой энергетических барьеров. Несмотря на эти доводы, рецидивы радиационных представлений встречались и в более позднее время. Так, на IV Международном конгрессе по катализу в 1968 г. в докладе Гарднера [7] высказывались взгляды, близкие к представлениям Ададурова.

Следующим этапом явилось создание теорий гетерогенного катализа, основывавшихся на представлении о промежуточном химическом взаимодействии реагирующих веществ с катализатором, но приписывающих при этом все же главную роль в каталитическом действии не химическим свойствам катализатора, а другим его характеристикам.

Из этих представлений наибольшую популярность получила мультиплетная теория катализа, выдвинутая А. А. Баландиным в 1929 г. [8]. В первом варианте теории каталитическое действие в основном связывалось с геометрическим соответствием, под которым понималось соответствие между кристаллографическими параметрами катализатора и состояниями между отдельными атомами в молекулах реагирующих веществ. Этот подход несомненно содержит рациональное зерно, во многих реакциях геометрическое соответствие оказывается нужным, но вместе с тем оно недостаточно для проявления каталитического действия и в большинстве случаев не является определяющим. Ярким примером является различие каталитических свойств металлических никеля и меди в отношении гидрирования бензола при очень близких значениях кристаллографических параметров. Каталитическая активность меди на много порядков ниже каталитической активности никеля. Отсюда следует, что химические свойства, а не параметры кристаллической решетки являются определяющими для проявления каталитического действия. Это побудило А. А. Баландина дополнить мультиплетную теорию очень важным принципом энергетического соответствия [9]. Сущность его заключается в том, что наряду с геометрическим соответствием для проявления каталитического действия необходима и определенная оптимальная энергия промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором, зависящая от суммарного теплового эффекта реакции. Эта прогрессивная идея о значении энергий связи реагентов с катализатором оказала большое влияние на современные представления. К сожалению, Баландин стремился использовать принцип энергетического соответствия для поддержки старых форм мультиплетной теории, что очень ограничивало его возможности. Баландин рассматривал только энергии образования промежуточного мультиплета из реагирующих молекул и катализатора и разложение этого мультиплета с образованием продуктов реакции и регенерацией катализатора. Активные комплексы этих стадий им не рассматривались, а энергии активации приравнивались им эндотермичности или некоторой доле (0,75) от величины эндотермического эффекта. Для эндотермических реакций это, естественно, приводит к выводу, что оптимальная энергия

промежуточного взаимодействия должна равняться половине теплового эффекта реакции. В случае экзотермических реакций этот подход оказался неплодотворным. Положительное значение энергии активации получается лишь в тех случаях, когда энергия мультиплетного комплекса лежит выше исходного состояния (реагенты) или ниже конечного состояния (продукты). При всех промежуточных значениях энергия активации равна нулю, что противоречит действительности.

Тем не менее представление об оптимальной энергии связи реагентов с катализатором в более широком смысле, не ограниченном рамками мультиплетной теории, сохранилось в теории гетерогенного катализа и является сейчас основным подходом к предвидению каталитического действия.

Более строгое рассмотрение оптимальных энергий связи реагентов с катализатором требует рассмотрения энергий активных комплексов обеих стадий реакционного пути. Можно оценить зависимость этих энергий, т. е. энергий активации стадий (E), от тепловых эффектов стадий или энергий отдельных связей (q) с помощью соотношения типа Бренстеда — Поляни:

$$E = E_0 \pm \alpha q, \quad (1)$$

согласно которому изменение энергии активации составляет некоторую долю от изменения энергий связи. Здесь E_0 и α — постоянные. На этой основе можно оценить оптимальную энергию связи реагентов с катализатором [10]. При двухстадийном гомогенном каталитическом процессе ее величина отвечает образованию промежуточного соединения в количестве α от начальной концентрации катализатора, а при однородной поверхности твердого катализатора — такому же заполнению поверхности.

ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Представления о чисто химическом воздействии катализатора на реагирующие вещества встречаются уже в первых каталитических исследованиях. В применении к гетерогенному катализу эти взгляды последовательно развивал Ипатьев [11]. В дальнейшем они детализировались рядом советских ученых в применении к различным реакциям гетерогенного катализа [2, 12, 13].

В основе этих взглядов лежит представление о глубокой химической сущности катализа не только по его проявлениям, но и по детальному механизму. Он заключается в промежуточном химическом взаимодействии реагентов с поверхностью катализатора. Для реакций гетерогенного катализа взаимодействие с катализатором открывает новый реакционный путь с пониженными энергетическими барьерами. Это вызывается тем, что для всех химических реакций необходим разрыв старых химических связей. Энергия, затрачиваемая на этот разрыв, частично компенсируется энергией образования новых связей при движении по пути реакции. При взаимодействии молекул с насыщенными связями, эта компенсация неполна, что и приводит к энергии активации, необходимой для преодоления энергетического барьера. Взаимодействуя с реагирующими веществами, входя в состав активного комплекса реакции, катализатор увеличивает степень компенсации, снижает энергию активации и тем самым повышает скорость химического превращения.

Увеличение степени компенсации под действием катализатора достигается в результате оптимальной взаимной ориентации реагентов, связываемых катализатором, облегчения электронных переходов, осуществляемых через катализатор, смещения отдельных атомов и групп, поляризации молекул реагентов и многих других воздействий. Для выполнения этих функций катализатор определенной реакции должен обладать специфическими свойствами, и найти вещество или композицию веществ, наилучшим образом удовлетворяющую этим требованиям, является делом очень сложным. Однако поскольку общее число веществ, которыми располагает человечество, чрезвычайно велико, то принципиально для каждого термодинамически разрешенного химического превращения такое вещество или композиция веществ могут быть найдены. Этим определяются громадные потенциальные возможности катализа, но одновременно и чрезвычайная сложность поисков путей реализации этих потенциальных возможностей.

Промежуточное химическое взаимодействие реагентов с катализатором может протекать раздельно или слитно. В случае раздельного механизма основные этапы каталитического процесса осуществляются последовательно. Энергетический рельеф характеризуется несколькими максимумами и минимумами. Снижение суммы энергий разрываемых связей достигается при стадийном механизме лишь при уменьшении молекулярности протекания каталитической реакции. При неизменной молекулярности повышение скорости возможно только при увеличении степени компенсации разрыва старых связей на стадии с максимальной суммой энергий разрываемых связей.

Исследование факторов, влияющих на степень компенсации отдельных стадий каталитических реакций, расчетным и экспериментальным путем оказало бы существенную помощь в решении задач предвидения каталитического действия. В отдельных случаях, например при диссоциативной адсорбции молекул двухатомных газов на некоторых металлах и окислах, степень компенсации весьма велика. В целом при стадийном механизме полнота компенсации обычно не достигается и энергии активации имеют существенное значение. С другой стороны, благодаря простоте строения активных комплексов всех стадий их энтропия велика и соответственно велики значения предэкспоненциальных множителей.

При слитном механизме протекания каталитического процесса в состав активного комплекса входят, наряду с катализатором, все реагирующие вещества и, благодаря сопряжению отдельных элементов реакции через катализатор, могут достигаться очень высокие степени компенсации и соответственно малые величины энергии активации. Однако вследствие необходимости объединения в единый комплекс реагентов и катализатора с очень строгой взаимной ориентацией энтропия активного комплекса и соответственно предэкспоненциальный множитель имеют пониженные значения [14].

Указанные различия приводят к тому, что течение реакций по раздельному и слитному механизмам осуществляется преимущественно в различных температурных областях. По раздельному механизму протекает большинство промышленных каталитических реакций, осуществляемых при повышенных температурах. По слитному механизму при сравнительно низких температурах протекают многие жидкофазные реакции, катализируемые комплексами металлов, и все ферментативные процессы.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Признание основной роли химического состава в проявлении каталитического действия твердых катализаторов не сняло вопроса о возможном влиянии строения их поверхности. В 40—50-х годах эта проблема вызвала многочисленные исследования и острые дискуссии. Исходным толчком явилось предположение Тэйлора о наличии на поверхности твердых катализаторов особых активных центров.

Неоднородность поверхности многих твердых катализаторов была в дальнейшем доказана экспериментально работами С. З. Рогинского, Н. П. Кейер [15] и других и даже охарактеризована количественно с помощью селективного отравления, метода меченых атомов, адсорбционной калориметрии и др. К сожалению, эти правильные и полезные представления о неоднородности поверхности катализаторов в дальнейшем получили одностороннее развитие. Особенности структуры и структурные нарушения стали рассматриваться как основной самодовлеющий фактор, определяющий проявление каталитических свойств. В этот период высказывались мнения, что каталитическими свойствами обладают лишь определенные кристаллографические элементы — ребра и углы кристаллов или определенные нарушения нормальной кристаллической структуры. С. З. Рогинский [16] в выдвинутой им «теории пересыщения» предположил, что для получения активного катализатора надо создавать в нем всякого рода нарушения и чем богаче эти места свободной энергией, тем большей каталитической активностью они должны обладать. В результате все внимание стало уделяться этим предполагаемым активным структурам, и химические свойства отошли на второй план.

К группе структурных увлечений надо отнести и «теорию ансамблей» Н. И. Кобозева [17], полагавшего, что каталитической активностью обладают лишь аморфные образования, состоящие из одного или нескольких атомов каталитически активного вещества (ансамбли), располагающиеся на поверхности носителей или кристаллов того же вещества. Остальная же поверхность кристаллов, согласно этой теории, в каталитическом отношении совершенно инертна.

После разработки надежных методов измерения поверхности твердых катализаторов, чему мы в значительной степени обязаны адсорбционным исследованиям М. М. Дубинина [18] и А. В. Киселева [19], появилась возможность экспериментальной проверки изложенных выше представлений о роли структурных нарушений. С этой целью начиная с 1945 г. в нашей лаборатории в НИФХИ им. Л. Я. Карпова проводились исследования многих катализаторов в отношении различных реакций. Измерения каталитической активности осуществлялись безградиентным методом и особое внимание уделялось исключению влияния диффузионных процессов и температурной неоднородности, а также достижению катализатором стационарного состояния под воздействием реакционной смеси. Обобщение полученных результатов позволило заключить, что при неизменности химического состава каталитическая активность единицы доступной поверхности, названная нами удельной каталитической активностью (УКА), для многих исследованных металлических и окисных катализаторов приблизительно постоянна при значительной вариации величины поверхности, размера кристаллов и условий приготовления [13]. В свете господствовавших в то время представлений этот результат оказался неожиданным. Его можно было бы приписать тому, что исследова-

ные реакции протекают на всей поверхности катализатора независимо от ее структуры. Мы предпочли другое объяснение, а именно, что под воздействием реакционной смеси катализаторы одинакового химического состава приходят в одинаковое стационарное состояние, независимо от исходного состояния поверхности, определяемого условиями приготовления и предварительной обработкой.

В дальнейшем появилось большое число исследований по влиянию различных факторов на УКА, главным образом металлов [20—22]. Они в основном подтвердили вывод, что при постоянном химическом составе УКА при широкой вариации условий приготовления и термической обработки меняется незначительно, не более чем в 2—3 раза, обычно много меньше. Однако в отдельных случаях были обнаружены и значительные отклонения от правила приблизительного постоянства УКА. В связи с этим Будар (США) предложил разделить каталитические реакции на металлах на две группы [23]: 1) структурно-нечувствительные, или «легкие», для которых правило постоянства УКА соблюдается и которые протекают на всей поверхности катализатора, и 2) структурно-чувствительные, или «требовательные», для которых наблюдаются значительные отклонения от этого правила, что связано с их протеканием лишь на отдельных участках поверхности определенного строения.

Выяснить причины приблизительного постоянства УКА для большинства реакций и отдельных отклонений отчасти удалось в результате исследований последних лет, выполненных с использованием сверхвысокого вакуума, дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной спектроскопии на монокристаллах металлов. Полученные результаты вкратце можно свести к следующим двум выводам:

1. УКА граней с различными индексами, измеренные в мягких условиях, могут существенно отличаться друг от друга. Особенно интересны результаты Саморджи [24] по активности высокоиндексных или ступенчатых граней. Оказалось, что наличие атомных ступенек определяет активность некоторых металлов, например платины, в отношении ряда каталитических реакций.

2. С другой стороны, выявилась малая устойчивость многих поверхностных структур в условиях реакции. Так, ДМЭ показала, что в некоторых случаях строение поверхности граней отличается от расположения атомов в том же сечении объема; поверхностный слой атомов менее плотных граней перестраивается, имитируя более плотные. В тех же случаях, когда чистая поверхность граней не реконструируется, сохраняет объемную структуру, реконструкция обычно происходит в результате хемосорбции или протекания каталитической реакции при повышенных температурах. Реконструкция осуществляется в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии и должна приводить к выравниванию поверхностных свойств всех граней [25, 26]. Это и является причиной малых различий в значениях УКА в большинстве исследований металлических катализаторов, проводившихся при повышенных температурах.

Разделение реакций на структурно-нечувствительные и структурно-чувствительные требует поэтому серьезного уточнения. К числу первых могут относиться реакции, протекающие только на вполне определенных структурных элементах поверхности, но это не приводит к различию УКА катализаторов, приготовленных разными способами, так как в условиях реакции быстро устанавливается одинаковое стационарное состояние поверхности. Будет ли исследуемый каталитический процесс подчиняться правилу приблизительного постоянства УКА — зависит не только от

природы химического превращения, но и от условий его проведения. При повышенных температурах и протекании реакций по раздельному механизму облегчается реконструкция поверхности катализатора и правило приблизительного постоянства УКА соблюдается. При пониженных температурах, особенно в случае слитного механизма, реконструкция поверхности замедляется и можно ожидать зависимости УКА от условий приготовления и предварительной обработки катализатора.

Эти исследования наглядно подтвердили очень важный для гетерогенного катализа принцип о воздействии реакционной системы на катализатор [13, 27]. Длительное время в гетерогенном катализе господствовало представление о катализаторе как о неизменной составляющей со свойствами, заданными условиями приготовления. Более подробные исследования показали, что это не так, что состав и свойства твердых катализаторов могут подвергаться значительным изменениям под воздействием реакционной среды. В условиях проведения большинства каталитических реакций лабильна поверхность и металлических катализаторов; она легко перестраивается, стремясь к минимуму свободной поверхностной энергии. Более того, под влиянием реакционной среды может меняться и соотношение компонентов в поверхностном слое катализаторов сложного состава. Так, для бинарных металлических катализаторов соотношение компонентов в поверхностном слое отличается от объемного и зависит от состава реакционной среды в соответствии с условием достижения минимума свободной поверхностной энергии.

Большое число исследований было посвящено влиянию дисперсности металлов на УКА. Можно было бы ожидать, что с повышением дисперсности УКА будет меняться как в результате изменения доли различных кристаллографических мест, так и вследствие изменения электронных свойств металлических кристаллов. Несмотря на отдельные исключения и противоречия экспериментальных данных, из них можно заключить, что УКА металлов для подавляющего большинства реакций для кристаллов больше 3 нм приблизительно постоянна. Это, по-видимому, обусловлено теми же причинами, что и для монокристаллов. Существенные отклонения от правила постоянства УКА наблюдаются для нанесенных металлических катализаторов в области высокой дисперсности при размере кристаллов менее 3 нм. Эти катализаторы, однако, нельзя рассматривать как однокомпонентные металлические катализаторы вследствие неизбежного взаимодействия с носителем, что, вероятно, и является основной причиной изменения каталитических свойств.

Правило приблизительного постоянства УКА справедливо и для окисных катализаторов при тождественности химического состава, включая соотношение металл — кислород.

При введении катионов переходных металлов в различные окисные матрицы наблюдается существенная зависимость каталитической активности, отнесенной к одному катиону — атомной каталитической активности (АКА), от координации окружающих ионов кислорода и электронного взаимодействия между соседними катионами. Так, катионы кобальта в твердых растворах в окиси магния или алюмомagneзиевой шпинели могут находиться в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении кислородом. В последнем случае они обладают высоким значением АКА в отношении реакции окисления водорода. Переход к тетраэдрической координации снижает каталитическую активность на два-три порядка и повышает энергию активации более чем на 10 ккал/моль. Катионы меди в тех же матрицах в изолированном состоянии характеризуются очень низки-

ми значениями АКА в отношении окисления водорода, ассоциаты же меди типа Cu—O—Cu с сильным электронным взаимодействием — в несколько десятков раз более высокой активностью. В отношении реакции конверсии CO с водяным паром активны только ионы меди, имеющие соседей [28].

КОЛЛЕКТИВНЫЙ И ЛОКАЛЬНЫЙ ПОДХОДЫ К ПОВЕРХНОСТНОМУ ХИМИЧЕСКОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ

Поверхностное химическое взаимодействие реагентов с твердым катализатором должно определяться его электронной структурой. Начало такого подхода связано с именем крупнейшего советского химика Л. В. Писаржевского [5], сделавшего очень много по внедрению в химию электронных представлений, в частности связавшего явления окисления и восстановления с потерей и приобретением электрона. Эти подходы он пытался применить и к явлениям катализа, но отсутствие в то время надежных экспериментальных данных не позволило ему пойти дальше общих, несколько формальных высказываний. Электронное направление продолжали развивать талантливые ученики Писаржевского — С. З. Рогинский, В. А. Ройтер и другие. Большое значение для теории катализа имели предложенное Рогинским разделение каталитических реакций на окислительно-восстановительные и кислотно-основные и характеристика соответствующих групп катализаторов [29].

Основываясь на представлении о химической природе гетерогенного катализа, можно предложить два подхода к рассмотрению промежуточного взаимодействия: 1) коллективный, учитывающий общие уровни энергии электронов всего твердого катализатора на основе зонной теории, принимая во внимание зарядное приповерхностное слои; 2) локальный, базирующийся на электронной структуре атомов или ионов на поверхности катализатора, учитывая их взаимодействие с ближайшими соседями.

Коллективный подход был впервые использован Доуденом (при попытке объяснить каталитические свойства сплавов переходных металлов с металлами группы В1). Высокая хемосорбционная и каталитическая активность переходных металлов связаны с доступностью d -орбиталей поверхностных атомов для образования ковалентных связей. Исчезновение каталитической активности в сплавах никеля и меди при содержании меди свыше 60% было объяснено заполнением в сплаве пустот в d -зоне никеля s -электронами меди.

Широкую популярность получили взгляды Ф. Ф. Волькенштейна [30] на природу адсорбции и катализа на полупроводниках, основывающиеся на предположении, что взаимодействие реагирующих веществ с поверхностью катализаторов полупроводниковой природы обусловлено в основном коллективными свойствами электронов твердого тела. При этом использовались хорошо развитые в то время представления простейшей зонной теории полупроводников. Она позволяла предвидеть, как должны изменяться различные формы адсорбции — с переходом электрона от катализатора или к катализатору или без участия электрона твердого тела — в зависимости от положения уровня Ферми. Если предположить, что каталитическая реакция протекает через определенную форму адсорб-

ции, то путем смещения уровня Ферми можно регулировать каталитическую активность. С другой стороны, зонная теория позволяет предвидеть смещения уровня Ферми при изменении химического состава катализатора, например при изменении стехиометрии окислов, введения добавок и т. п. Такая возможность регулирования каталитических свойств представлялась чрезвычайно заманчивой. За рубежом сходные взгляды, но несколько позже, развивал Хауффе.

Простота трактовки каталитических вопросов с этих позиций достигается, однако, за счет упрощенного рассмотрения взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, сводящегося к приобретению или потере электрона. Все химические свойства реагирующего вещества сводятся к потенциалу ионизации или к сродству к электрону, а химические особенности катализатора — к положению уровня Ферми. Подобное абстрагирование от конкретных химических свойств оказалось полезным для решения ряда проблем физики полупроводников, но для такого химического по своей сущности явления, как катализ, это приближение оставляет за границами рассмотрения многие важные характеристики. Это подтвердила экспериментальная проверка предсказаний теории о влиянии добавок, показавшая, что действительные зависимости много сложнее.

Более плодотворным оказался локальный подход, учитывающий электронные свойства отдельных катионов на поверхности, их координацию и действие поля лигандов. Преимуществом такого рассмотрения является возможность использования теории и экспериментальных данных химии комплексных соединений. В этом теории гетерогенного и гомогенного катализа тесно сближаются.

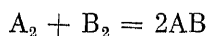
Несмотря на прогресс в этой области, оценки энергий активных комплексов каталитических реакций, необходимые для предвидения каталитического действия, пока нереальны. Существенное значение приобретают поэтому частные зависимости для определенных групп реакций и катализаторов в соответствии с уравнением (1), связывающие изменение энергий активации с величиной энергии отдельных связей, разрывающихся или образующихся при превращении активного комплекса. Наибольшие успехи были достигнуты для реакций каталитического окисления на основе представления о решающем значении для каталитической активности величины энергии связи кислород — катализатор [31]. Для оценки энергии связи кислорода на поверхности катализаторов были использованы методы изотопного обмена кислорода, измерения температурной зависимости давления кислорода и прямые калориметрические измерения при адсорбции и снятии кислорода с поверхности.

Установлена линейная корреляция между энергией связи кислорода и энергиями активации или логарифмами скорости для многих реакций полного окисления. При этом во всех случаях скорость реакции возрастает с уменьшением энергии связи кислорода, что позволяет заключить, что лимитирующий этап этих реакций включает отрыв кислорода от поверхности катализаторов.

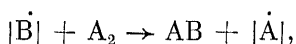
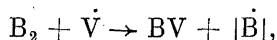
Метод корреляции каталитической активности с энергией определенной связи реагентов с катализатором, образующейся или разрушающейся в процессе каталитической реакции, имеет общее значение и уже нашел применение для многих каталитических реакций.

РАДИКАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

В заключение я остановлюсь на еще одной попытке объяснить природу явлений гетерогенного катализа, сделанной в 1953 г. Н. Н. Семеновым и В. В. Воеводским [32] и основанной на представлении о радикальном механизме катализа. Теория основывается на положении, не вызывающем сомнений, что радикалы обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с насыщенными молекулами. Далее было предположено, что, поскольку на поверхности твердых катализаторов атомы обладают ненасыщенными валентностями, твердые катализаторы можно рассматривать как «полирадикалы». Это позволило рассматривать реакции гетерогенного катализа как цепные реакции, протекающие с участием этих «полирадикалов». Так, например, для модельной реакции



можно предположить следующий цепной механизм на поверхности катализатора:



Здесь $|\dot{A}|$ и $|\dot{B}|$ — свободные радикалы на поверхности катализатора, \dot{V} — поверхностная валентность катализатора.

Сама по себе эта схема не содержит новых элементов для объяснения гетерогенного катализа. Кратность участия катализатора в промежуточных реакциях и естественное предположение о повышенной реакционной способности промежуточных продуктов позволяют формально все каталитические реакции рассматривать как цепные. Элемент нового, на основе которого можно было бы объяснить высокую скорость каталитических реакций, появляется тогда, когда дополнительно предполагается, что концентрация реакционноспособных образований (радикалов) много выше равновесной за счет свободной энергии образования конечных продуктов, как это имеет место для большинства гомогенных цепных реакций.

При этом предположении «радикальный» подход может объяснить высокую скорость каталитических реакций, но никак не может рассматриваться как основная причина действия твердых катализаторов. Действительно, в реакционных системах, близких к состоянию химического равновесия, и при протекании реакций, связанных с очень малым изменением свободной энергии, например реакций изотопного обмена, концентрация активных частиц не может значительно превышать равновесную. Между тем установлено, что реакции изотопного обмена идут с большой скоростью на катализаторах, ускоряющих химические превращения тех же веществ, и кинетические зависимости, а следовательно, и механизм большинства реакций гетерогенного катализа не меняются при приближении к состоянию равновесия. Высокая скорость большинства реакций гетерогенного катализа не связана поэтому с протеканием цепного процесса при неравновесной концентрации активных промежуточных частиц. Нельзя, однако, исключить влияния освобождающейся свободной энергии превращения на катализатор. Стационарное состояние катализатора при протекании реакции с большим выделением энергии может отличаться

ся от равновесного, что проявляется в изменении химического состава и связанных с ним свойств и в возникновении термодинамически неустойчивых форм. Возможна и локальная аккумуляция свободной энергии реакции в виде возбужденных состояний отдельных мест на поверхности или их химических изменений. Эти явления могут оказывать существенное влияние на каталитические свойства, но надо подчеркнуть, что это побочные проявления, а не основа каталитического действия твердых тел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный краткий обзор не претендует на изложение истории гетерогенного катализа в нашей стране. В нем не затронуты многие важные направления, активно развивавшиеся нашими учеными. К их числу относятся кинетика реакций гетерогенного катализа, в которой благодаря исследованиям М. И. Темкина, С. Л. Кипермана, А. И. Гельбштейна и других советская наука длительно занимала ведущее положение. Не упомянуты и многие физические методы исследования катализаторов и их взаимодействия с реагентами, такие как инфракрасная спектроскопия (А. Н. Теренин), радиоспектроскопия (В. В. Воеводский) и другие. Не рассмотрены и достижения в изучении механизма отдельных реакций гетерогенного катализа.

Я ограничился только кратким изложением некоторых теорий, стремившихся объяснить сущность гетерогенного катализа исходя из отдельных, более или менее важных особенностей этого явления. Несмотря на неизбежную субъективность и некоторую критичность изложения, должен отметить, что формулирование рассмотренных теорий, их обсуждение и экспериментальная проверка сыграли очень большую роль в развитии современных представлений. Уверен, что и в будущем, на более высоком уровне значения, наука неоднократно будет возвращаться к обсуждению этих идей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner F., Hauffe K. // Z. Elektrochem. — 1938. — Bd 44. — S. 172.
2. Брунс Б. П. // Журн. физ. химии. — 1947. — Т. 21, № 9. — С. 1011—1017.
3. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. — 1940. — Т. 14, № 9/10. — С. 1337—1346.
4. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. — М.: Химия, 1965. — 69 с.
5. Писаржевский Л. В. Избранные труды в области катализа. Киев: Изд-во АН УССР, 1955.
6. Ададуров И. Е. // Журн. физ. химии. — 1929. — Т. 1, № 1. — С. 141—158.
7. Гарднер Р. А. // Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу. М., 1970. — Т. 2. — С. 399—412.
8. Баладин А. А. // Журн. Русск. физ.-хим. о-ва. Ч. хим. — 1929. Т. 61, № 6. — С. 909—937.
9. Баладин А. А. Мультиплетная теория катализа. Ч. II. Энергетические факторы в катализе. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — 243 с.
10. Boreskov G. K. // Disc. Faraday Soc. — 1966. — N 41. — P. 263—276.
11. Ипатьев В. Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936. — 774 с.
12. Ройтер В. А. Избранные труды. — Киев: Наук. думка, 1976. — 462 с.
13. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М., 1955. — С. 5—28.
14. Боресков Г. К. // Теоретические проблемы катализа. Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1977. — С. 5—32.

15. Кейер Н. П., Рогинский С. З.//Проблемы кинетики и катализа. М., 1949.— Т. 7.— С. 440.
16. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях.— М.: Изд-во АН СССР, 1948.
17. Кобозев Н. И.//Журн. физ. химии.— 1939.— Т. 13, № 1.— С. 1—26; 1940.— Т. 14, № 5/6.— С. 663—685.
18. Дубинин М. М.//Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970.— С. 251.
19. Киселев А. В.//Журн. физ. химии.— 1964.— Т. 38, № 12.— С. 2753—2773; 1967.— Т. 41, № 10.— С. 2470.
20. Боресков Г. К.//Основы предвидения каталитического действия: Труды IV Международного конгресса по катализу. М., 1970.— Т. 2.— С. 437—451.
21. Слинкин А. А. Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов.— М.: ВИНТИ, 1974.
22. Дзясько В. А.//Успехи химии.— 1974.— Т. 43, № 6.— С. 977—1005.
23. Boudart M.//Adv. Catal.— 1969.— V. 20.— P. 153—166.
24. Somorjai G. A.//The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis.— N. Y.: Plenum Press, 1975.— P. 395—410.
25. Иванов В. П., Боресков Г. К., Савченко В. И. и др.//Кинетика и катализ.— 1977.— Т. 18.— № 3.— С. 575—576.
26. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И.//Докл. АН СССР.— 1976.— Т. 230, № 3.— С. 635—638.
27. Боресков Г. К.//Журн. физ. химии.— 1958.— Т. 32, № 12.— С. 2739—2747; 1959.— Т. 33, № 9.— С. 1969—1975.
28. Боресков Г. К., Юрьева Т. М.//Теоретические проблемы катализа: Сб. науч. тр. Новосибирск, 1977.— С. 104—112.
29. Рогинский С. З.//Проблемы кинетики и катализа. М., 1949.— Т. 6.— С. 9—53.
30. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках.— М.: Физматгиз, 1960.
31. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ.— 1973.— Т. 14, № 1.— С. 7—24.
32. Семенов Н. Н., Воеводский В. В.//Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., 1955.— С. 233—255.

4. ЗНАЧЕНИЕ КАТАЛИЗА В СОВРЕМЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

[Катализаторы и каталитические процессы:
Сб. науч. тр.— Новосибирск, 1977]

Катализ можно определить как ускорение химических реакций под воздействием веществ-катализаторов, которые вступают в промежуточное химическое взаимодействие с реагирующими веществами, но не входят в состав продуктов и регенерируются после каждого цикла промежуточных взаимодействий. Применение катализаторов позволяет увеличивать скорость химических реакций от неизмеримо малых величин до чрезвычайно больших и, что еще более важно, направлять химические реакции в сторону образования требуемого, желаемого продукта из ряда возможных.

Катализ может быть использован для ускорения всех термодинамически возможных химических превращений. Важно отметить, что применение катализаторов позволяет ускорять химические превращения без расхода энергии и без расходования самого катализатора. В действительности некоторый расход катализаторов имеет место, но в результате побочных процессов — механического разрушения, рекристаллизации, воздействия примесей в реакционной смеси и т. п. Само каталитическое действие не требует расхода катализатора. Все это и объясняет чрезвычайно широкое и быстро растущее использование катализа в промышленности.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Общее число каталитических процессов, используемых в промышленности, исчисляется многими сотнями, и все их перечислить в кратком обзоре невозможно. Ограничимся рассмотрением нескольких примеров, иллюстрирующих ведущую роль катализа в развитии ряда важнейших отраслей промышленности.

В качестве первого примера можно рассмотреть возникновение азотной промышленности. Около 60 лет тому назад фиксация азота воздуха, т. е. переход от элементарного азота к его химическим соединениям, была важнейшей проблемой, решение которой определяло возможности технического прогресса, так как в то время все ресурсы связанного азота ограничивались залежами природной селитры в Чили. Только благодаря катализу удалось осуществить взаимодействие атмосферного элементарного азота с водородом с образованием аммиака и последующие превращения аммиака в кислородные и другие соединения азота. Это позволило производить всю гамму азотных соединений, необходимых для развития химической промышленности и интенсивного ведения сельского хозяйства. На рис. 1 представлена современная схема получения азотных соединений, исходя из атмосферного азота и природного газа (метана), объединяющая ряд последовательно осуществляемых каталитических реакций. Эта последовательность включает очистку природного газа от сернистых соединений, конверсию метана с водяным паром, превращение образовавшейся окиси углерода под действием водяного пара в водород, синтез аммиака из азота и водорода, окисление аммиака в окислы азота с последующим переходом к азотной кислоте и, наконец, обезвреживание выхлопов, содержащих остаток окислов азота. Все эти каталитические реакции проводятся с применением различных по составу и структуре катализаторов и в существенно различающихся условиях. Рассмотренная схема легла в основу технологии большинства наших заводов и позволила нашей стране выйти в 1973 г. на первое место в мире по производству азотных удобрений.

В качестве второго примера приведем каталитические процессы нефтепереработки. Еще 40 лет тому назад переработка нефти ограничивалась ректификацией и разложением при нагревании до высоких температур, так называемым термическим крекингом, без применения катализаторов. Только в конце 30-х годов были сделаны первые попытки использовать для переработки нефти каталитические процессы. Эффективность приме-

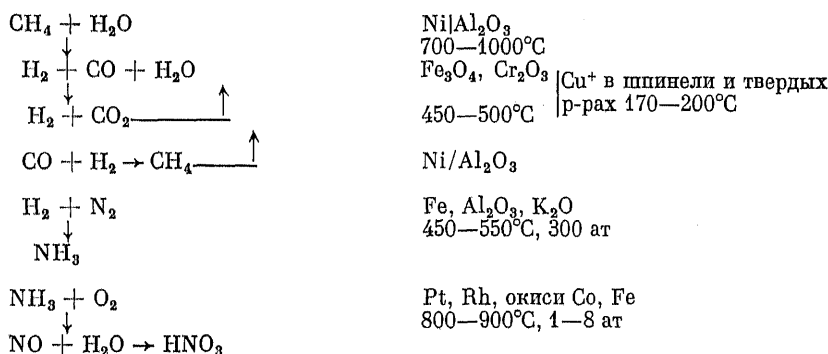


Рис. 1.

Сероочистка	Крекинг	Гидрокрекинг
Co, Al, Mo 30—40 ат; 380—420°C	Al ₂ O ₃ ·nSiO ₂ ; редкие зем- ли 450—520°C	Co, Al, Mo; цеолиты + переходные металлы 50—150 ат; 300—450°C
Риформинг	Изомеризация	
Pt Al ₂ O ₃ Re 15—50 ат; 450—520°C	Pt, Pd Al ₂ O ₃ алюмосиликаты 30—50 ат; 350—450°C	

Рис. 2.

нения катализа оказалась столь значительной, что за несколько лет в нефтеперерабатывающей промышленности произошла подлинная техническая революция, позволившая на основе применения катализаторов резко повысить как выход, так и качество получаемых моторных топлив. На рис. 2 приведены важнейшие современные каталитические процессы нефтепереработки. Первым из этих процессов получил широкое распространение *каталитический крекинг*, позволяющий повышать выход низкокипящих фракций благодаря реакции разрыва длинных молекул углеводородов, ускоряемой алюмосиликатными катализаторами. Побочной реакцией является отложение углеродистых остатков, «кокса», снижающее активность катализатора, что делает необходимой его частую регенерацию путем окисления «кокса» в воздухе. Выделяющееся при этом тепло используется для осуществления эндотермической реакции крекинга.

Около 10 лет тому назад в области каталитического крекинга произошел новый технический скачок благодаря разработке новых катализаторов, содержащих синтетические цеолиты в сочетании с окислами редкоземельных элементов. Это позволило существенно увеличить активность катализаторов и повысить выход полезных продуктов на 30—40%.

В последнее время широкое применение получил и процесс *гидрокрекинга*, представляющий собой также расщепление молекул углеводородов, но в атмосфере водорода под давлением. Быстрое распространение получил и процесс *риформинга*, представляющий собой превращение парафинов с открытой цепью в циклические и ароматические углеводороды и являющийся основным средством производства высокооктановых бензинов и ароматического сырья для химической переработки. Катализатором для этого процесса служит тонкодисперсная платина на окисноалюминиевом носителе.

Улучшение катализаторов путем введения рения и других добавок позволило за последние годы существенно интенсифицировать процесс. Для улучшения качества бензинов используются и процессы каталитической *изомеризации* с использованием платиновых и палладиевых катализаторов на различных носителях.

Очень велико значение и каталитических методов очистки нефтяных фракций от серы путем гидрогенолиза серосодержащих соединений с выделением сероводорода. Этот процесс позволяет получать значительные количества серы, облегчает последующие каталитические процессы переработки нефти и уменьшает загрязнение атмосферы выхлопами при сжигании моторного топлива.

Из сказанного можно заключить, что каталитические методы занимают в настоящее время ведущее положение в нефтепереработке. Благодаря катализу ценность продуктов, получаемых из нефти, удалось повысить в несколько раз. Надо отметить, что эта тенденция продолжается и сей-

час. В связи с ростом цен на нефть становится крайне важным наиболее полно использовать все ее компоненты. Надо полагать, что рост стоимости нефти будет продолжаться, так как постепенно придется переходить к источникам нефти, представляющим большие трудности для эксплуатации. Поэтому крайне важно повышать степень извлечения из нефти ценных продуктов, что может быть достигнуто более широким применением совершенных каталитических методов.

Надо признать, что в нашей стране глубина переработки нефти пока невелика, и это обусловлено не какими-либо принципиально техническими трудностями, а планируемым балансом нефтепродуктов, основную долю которого составляет производство котельного топлива. Экономически, во всяком случае в перспективе, это невыгодно. Необходимо резко повысить долю вторичных каталитических процессов нефтепереработки. Сейчас она составляет у нас менее 40% от первичных, в Мексике 60%, а в США 120%. Потребность в жидком котельном топливе должна компенсироваться использованием угля.

Более перспективной возможностью каталитических методов в нефтепереработке является отказ от свойственного современным процессам глобального превращения всех сложных соединений, находящихся в нефтях. Так, все сернистые соединения подвергаются гидрогенолизу с выделением сероводорода. Между тем многие из них представляют значительную самостоятельную ценность. То же справедливо в отношении азотсодержащих, металлокомплексных и многих других соединений. Очень важно было бы выделять эти вещества с получением ценных продуктов. Примером может служить получение серосодержащих экстрагентов типа сульфоксидов и сульфонов, образующихся при каталитическом окислении сернистых соединений, содержащихся в нефтях и котельном топливе. Несомненно, что и этим путем катализ позволит значительно повысить эффективность нефтепереработки.

Применение каталитических методов в нефтепереработке открыло пути дешевого получения мономеров и других полупродуктов нефтехимической промышленности. Каталитическими методами производятся практически все мономеры для получения эластомеров, синтетических волокон, различных пластических масс и т. д.

В этих процессах особенно ярко сказывается возможность путем подбора катализатора направлять каталитическую реакцию в сторону получения определенного продукта из большого числа возможных. В качестве примера на рис. 3 приведены возможные пути каталитических превращений только одного вещества — пропилена. Применяя различные катализаторы и варьируя условия проведения реакции, из пропилена может быть получен широкий набор различных продуктов. Путем окисления могут быть получены акролеин, акриловая кислота, малеиновый ангидрид, окись пропилена. Окисление в присутствии аммиака (окислительный

Каталитические превращения пропилена

Окисление	Акролеин Акриловая кислота Малеиновый ангидрид НАК
Окисл. аммонолиз	Димер
Олигомеризация	Тетрамер
Полимеризация	Полипропилен
Диспропорционирование	Этилен + бутилен

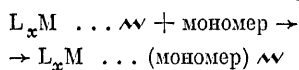
Рис. 3.

аммонолиз) приводит на определенных катализаторах к образованию нитрила акриловой кислоты, олигомеризация приводит к образованию димера или тетрамера, в результате полимеризации могут быть получены полипропилены различного строения, на определенных катализаторах протекает реакция диспропорционирования с превращением пропилена в смесь этилена и бутилена.

Катализ является основой получения всех веществ, на которых базируется производство новых синтетических материалов, явившихся существенным элементом современной технической революции. Эти материалы представляют собой макромолекулярные, полимерные вещества. Процессы полимеризации, т. е. образование полимеров из более простых мономеров молекул, в большинстве случаев также являются каталитическими. Каталитическая полимеризация, открытая Циглером и Натта, была отмечена Нобелевской премией в 1963 г. Катализ используется для производства ряда полимеров в количестве многих миллионов тонн. Катализаторами служат комплексные соединения переходных металлов как в твердом, так и в растворенном состоянии. Рост полимерной цепи происходит в комплексе, в котором существует связь между металлом катализатора и растущим полимером. В случае полимеризации виниловых и диеновых мономеров активной связью является связь переходный металл — углерод. Молекула мономера вклинивается по этой связи (рис. 4). При этом реализуется весьма полная компенсация энергии разрываемых связей энергией образующихся, и истинная энергия активации благодаря этому сопряжению очень мала.

Ценной особенностью катализаторов полимеризации является стереоспецифичность. Подбор катализатора дает возможность из различных возможных структур полимерной цепи, образующейся при последовательном встраивании мономера, реализовать желаемую, что позволяет достигать требуемых свойств продукта. Стереорегулирование достигается благодаря определенному пространственному расположению лигандов вокруг переходного металла, определяющему строгое пространственное расположение молекулы встраиваемого мономера. На рис. 5 представлены возможные структуры продукта, образующегося при полимеризации бутадиена. Наиболее ценным по механическим свойствам является 1, 4-*цис*-полибутадиев. На основе *цис*-полиизопрена удалось получить каучук, близкий по строению и свойствам к натуральному. Каталитические методы позволяют производить эластомеры, превосходящие по определенным свойствам натуральный каучук. При полимеризации α -пропилена на твердых катализаторах удается с высоким выходом получать изотактический полипропилен, в котором все третичные углероды имеют одинаковую конфигурацию.

Каталитическая полимеризация



Производство

полиэтилен высокой плотности
полипропилен
1,4-*цис*-полибутадиев
1,4-*цис*-полиизопрен
сополимер этилена с пропиленом

Рис. 4.

Упомянутые примеры охватывают очень малую долю используемых в промышленности каталитических процессов. Однако и из них отчетливо вытекают некоторые общие выводы:

1. Катализ позволяет осуществлять с очень высокой скоростью химические превращения, включая и такие реакции, которые без катализатора не протекают с заметной скоростью.

2. Катализаторы позволяют направлять химическое превращение в сторону образования определенного, желаемого продукта из ряда возможных.

3. В реакциях, приводящих к образованию высокомолекулярных продуктов, с помощью вариации свойств катализаторов можно регулировать строение получаемого вещества и, благодаря этому, свойства конечных материалов.

4. Катализ — явление специфичное. Нет веществ, которые обладали бы каталитическими свойствами в общей форме. Для каждой реакции должен использоваться свой особый катализатор.

Как можно заключить из приведенных примеров, в состав катализаторов входят самые различные вещества и их смеси в самой разнообразной форме. Эти металлы, массивные и высокодисперсные на носителях, окислы, их смеси и твердые растворы, аморфные и кристаллические алюмосиликаты, содержащие различные катионы, комплексные соединения с различными лигандами, в том числе органическими, сложные белковые молекулы и многое другое. Отсюда видно, сколь сложен подбор катализаторов, особенно если учесть, что твердые катализаторы должны обладать высокой внутренней поверхностью (сотни метров квадратных на грамм) и сложной пористой структурой. Значительную помощь в этом деле оказывают теоретические обобщения и корреляции, что делает необходимым широкое развитие фундаментальных работ в области катализа.

Химическая, нефтеперерабатывающая и другие отрасли промышленности нашей страны используют около 150 типов различных катализаторов, производимых в общем количестве свыше ста тысяч тонн. Качество катализаторов определяет важнейшие техникоэкономические показатели производства, что делает необходимым опережающее развитие производства катализаторов, создание для него условий, обеспечивающих высокое качество продукции и быстрее внедрение новых, усовершенствованных рецептур.

СУЩНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Позвольте теперь кратко остановиться на сущности действия катализаторов. Более подробно этот вопрос рассмотрен в предыдущей статье «Основные формы каталитического действия». Напомню вкратце, что при химических реакциях образование новых соединений, новых химических связей требует разрыва определенных старых связей в исходных соединениях, для чего необходима затрата энергии. Это обстоятельство и делает

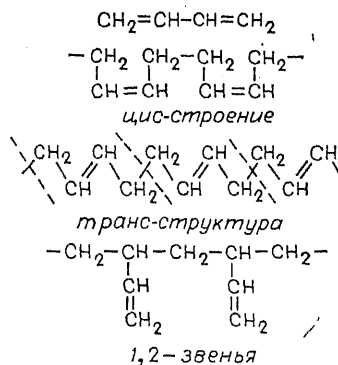


Рис. 5.

необходимым преодоление по пути реакции некоторого энергетического горба, т. е. вызывает *энергию активации* химической реакции. Для многих термодинамически разрешенных реакций энергия активации настолько велика, что они не могут протекать с заметной скоростью. Вместе с тем надо отметить, что величина энергии активации в тех случаях, когда ее можно оценить, значительно меньше суммы энергий разрываемых связей, т. е. при движении по пути реакции часть энергии, требуемой для разрыва старых связей, компенсируется энергией, освобождаемой при образовании новых.

Основной практический интерес представляют реакции между стабильными молекулами, не обладающими свободными валентностями. Для этих реакций степень компенсации достигает в большинстве случаев около 70%. Остающиеся некомпенсированными 30% энергии разрыва старых связей делают протекание громадного большинства возможных реакций чрезвычайно медленными и, таким образом, стабилизируют существующие молекулы.

Надо сказать, что эта стабилизация является большим благом.

Если бы каким-либо чудесным образом компенсация стала полной и указанные энергетические барьеры исчезли, это привело бы к катастрофе — мгновенно протекли бы все возможные химические реакции, все органические вещества превратились бы в воду и углекислоту и земля стала бы пустыней, омываемой океаном слабой азотной кислоты.

Но и обратная ситуация — полная непреодолимость указанных энергетических барьеров — также сделала бы нашу планету безжизненной, так как никакие химические реакции не могли бы проходить, во всяком случае в области не слишком высоких температур. Значит, для того чтобы существовала жизнь, могла бы осуществляться техническая деятельность людей, эти барьеры должны быть преодолимыми, но регулируемым образом. Вот эта задача преодоления энергетических барьеров, осуществления химических реакций регулируемые путями и решается с помощью катализа. Взаимодействуя с реагирующими веществами, входя в состав активного комплекса реакции, катализатор увеличивает степень компенсации, снижает энергию активации и тем самым увеличивает скорость химического превращения.

Увеличение степени компенсации под действием катализатора достигается в результате оптимальной взаимной ориентации реагентов, связываемых катализатором, облегчения электронных переходов, осуществляемых через катализатор, смещения отдельных атомов и групп, поляризации молекул реагентов и ряда других факторов. Для выполнения этих функций катализатор определенной реакции должен обладать специфическими свойствами, и найти композицию веществ, наилучшим образом удовлетворяющую этим требованиям, является делом очень сложным. Но поскольку общее число веществ, которыми располагает человечество, чрезвычайно велико, то принципиально для каждого термодинамически разрешенного химического превращения такое вещество или композиция веществ (катализатор) могут быть найдены, и на этом основывается современная техника осуществления химических превращений.

По характеру промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором различают *стадийный* и *ассоциативный* механизмы каталитического действия. При стадийном механизме реагенты раздельно взаимодействуют с катализатором. По этому механизму осуществляется большинство промышленных каталитических процессов, протекающих при повышенных температурах. Степень компенсации при этом возрастает,

но не достигает полноты, и эти реакции характеризуются сравнительно высокой энергией активации. При ассоциативном механизме, благодаря возможности сопряжения всех элементов химического превращения, могут достигаться очень полная компенсация и снижение энергии активации до очень малой величины. Это требует однако, большей специфичности действия, а следовательно, и сложности строения катализаторов. Наиболее полно это осуществляется у многих биологических катализаторов.

КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Принято разделять каталитические процессы на три группы: 1) гомогенный катализ, 2) гетерогенный катализ, 3) ферментативный катализ. Это разделение имеет в основном историческое значение. Вследствие различий в объектах и методах исследования указанные области катализа развивались раздельно. В настоящее время ясно, что между этими группами каталитических процессов нет резких границ. Сущность их тождественна и сводится к увеличению степени компенсации энергии разрыва старых связей благодаря промежуточному взаимодействию с катализатором.

В гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества образуют одну общую фазу. Чаще всего это жидкая фаза, в которой растворены катализатор и реагирующие вещества.

При гетерогенном катализе катализатор и реакционная система образуют отдельные фазы и каталитическая реакция осуществляется на границе раздела фаз. Чаще всего катализатор находится в твердом состоянии, а реакционная система образует газовую или жидкую фазу.

Ферментативный катализ осуществляется биологическими катализаторами белковой природы — ферментами. Надо заметить, что на катализе основывается протекание всех без исключения химических реакций, определяющих жизненные процессы. Все эти реакции инициируются, и их скорость регулируется ферментами.

Ферментативные каталитические реакции осуществляются, как правило, по ассоциативному механизму с высокой полнотой компенсации благодаря сопряжению стадий, поглощающих и генерирующих энергию. Это снижает энергию активации и делает возможным протекание реакций при обычных температурах. Каталитическим ферментативным реакциям обычно свойственна очень высокая селективность.

В природе ферментативные процессы осуществляются в очень больших масштабах. В качестве примера можно указать, что количество связанного азота, производимое всеми заводами мира, составляет лишь несколько процентов от количества азота, связываемого в природе с помощью фермента нитрогеназы. Это, вероятно, хорошо, так как свидетельствует о том, что наше воздействие на природу в этом отношении носит лишь локальный характер. Сказанное ни в коей мере не означает, что промышленность связанного азота не нужна для сельского хозяйства. Наоборот, без внесения искусственных азотных удобрений невозможно интенсивное сельское хозяйство, так как известные до сих пор ферментативные препараты не могут повысить концентрацию азотных соединений в почве выше определенного, весьма низкого уровня.

НОВЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Из новых катализаторов наибольшее перспективное значение имеют комплексные соединения переходных металлов, т. е. металлов с незаполненными d -оболочками. На рис. 6 представлена схематично структура такого комплексного соединения. Здесь лиганды, молекулы или ионы, связанные с ионом переходного металла. Менее прочно связанные лиганды в реакционной системе могут замещаться молекулами реагентов. Благодаря этому становятся возможными упомянутые выше каталитические воздействия, приводящие к сопряжению стадий, потребляющих и генерирующих энергию, и снижению энергии активации. На основе комплексных катализаторов удается осуществлять при невысоких температурах реакции гидрирования, в том числе селективного гидрирования, окисления, полимеризации и многие другие. Академиком Я. К. Сыркиным и профессором И. И. Моисеевым был открыт каталитический процесс окисления этилена в ацетальдегид в растворе, содержащем комплексные соединения палладия и меди. Профессора М. Е. Вольпин и А. Е. Шилов показали возможность таким путем связывать молекулярный азот с образованием аммиака, гидразина и других азотных соединений. Если осуществление таким путем синтеза аммиака пока малоперспективно, то производство гидразина уже реализовано в опытном масштабе. Есть надежда осуществить таким путем при невысоких температурах и многие другие реакции, в том числе химические превращения парафинов.

Важной особенностью комплексных катализаторов является возможность влияния на их каталитические свойства путем изменения природы постоянных лигандов. Таким образом, можно сознательно менять поле лигандов, потенциал ионизации центрального катиона, поляризацию реагентов и т. п. Число молекул и атомных групп, используемых в качестве лигандов, возрастает очень быстро, что открывает широкие возможности усовершенствования катализаторов.

Значительный интерес представляют многоядерные комплексные соединения, например гетерополиокислоты. На основе гетерополиокислот молибдена и ванадия в Институте катализа были разработаны проф. К. И. Матвеевым и сотр. ценные катализаторы для ряда промышленных процессов.

Серьезным недостатком процессов гомогенного катализа, в том числе и катализа растворенными комплексами металлов, является трудность отделения продуктов реакции от катализатора. В гетерогенном катализе, вследствие присутствия катализатора в форме отдельной фазы, эта проблема решается легко и в большинстве случаев не требует специальных приспособлений. На этой основе возникла идея «гетерогенизации»

катализа комплексными соединениями путем их закрепления из поверхности неорганических или органических носителей. При этом не только решается указанная выше технологическая задача, но и удается дополнительно варьировать каталитические свойства под воздействием лигандов, специально вводимых в состав носителя. На этой основе в нашем институте (проф. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров и сотр.) были созданы катализаторы полимеризации, отличающиеся повышенной активностью. Путем образования на поверхности носителя комплексных соединений требуемого состава удастся приготовить и использовать в

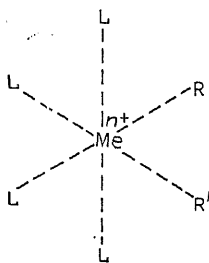


Рис. 6.

качестве катализаторов комплексные соединения, нерастворимые в реакционной смеси.

Непрерывно совершенствуются и другие твердые катализаторы, используемые в гетерогенном катализе. Принципиальным недостатком твердых катализаторов является невысокая степень использования активного вещества, так как в реакции участвуют только атомы, находящиеся на поверхности. Для уменьшения этого недостатка дорогие катализаторы стараются применять нанесенными на носители в возможно более дисперсной форме. Так, в современных платиновых катализаторах риформинга благодаря применению носителей и специальных добавок размер кристаллов металла составляет $10\text{--}20\text{ \AA}$ и на поверхности находится около половины атомов платины. Это требует, однако, значительного снижения содержания платины в единице объема катализатора.

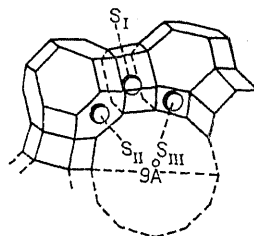


Рис. 7.

Второй путь усовершенствования состоит в применении катализаторов в форме кристаллов с настолько большими параметрами кристаллической решетки, что молекулы реагирующих веществ могут диффундировать внутрь кристалла катализатора и каталитическая реакция осуществляется при участии всех его внутренних атомов. Примером таких катализаторов могут служить кристаллические алюмосиликаты — цеолиты, называемые иногда молекулярными ситами. На рис. 7 представлена кристаллическая решетка типа V. Диаметр двенадцатиугольных отверстий, ведущих во внутренние полости кристалла, достигает 10 \AA , что делает их доступными даже для сравнительно крупных молекул реагентов. Путем специальной обработки катионы натрия, входящие в состав этого цеолита, могут быть заменены на ионы водорода, что придает ему сильные кислотные свойства и делает активным катализатором кислотно-основного взаимодействия. Это позволило создать на основе кристаллических цеолитов очень активные катализаторы крекинга углеводородов. Введение в их состав окислов редкоземельных элементов придает этим катализаторам необходимую термическую стойкость.

В состав цеолитов легко вводить катионы и целые их группы (кластеры) переходных металлов и получать таким путем катализаторы полифункционального действия, т. е. способные катализировать разные типы химических превращений, как кислотно-основного, так и окислительно-восстановительного характера. Такие катализаторы позволяют в одну стадию, без выделения промежуточных продуктов, проводить сложные химические превращения. Примером могут служить никель-цеолитные и палладий-цеолитные катализаторы гидрокрекинга.

Новым направлением в промышленном катализе является использование ферментов. Косвенно, в виде составных частей микробиологических процессов, ферменты используются давно. Брожение, микробиологические превращения молочных продуктов использовались еще в доисторические времена. Сейчас речь идет о промышленном использовании выделенных из биологических систем ферментов, вне микробиологических циклов. Высокая активность и селективность действия ферментов в отношении определенных реакций делает очень соблазнительным их использование. Это было связано, однако, с большими трудностями. Первая из них заключалась в очень высокой стоимости ферментов, выделяемых из органов животных и растений. Значительный успех был достигнут путем

выделения ферментов из культур микробов. Это позволило снизить стоимость ферментов примерно в тысячу раз и сделало доступным их промышленное использование. Вторая трудность была связана с нестабильностью ферментов, коротким временем их существования. В организмах это свойство полезно для возможности регулирования скорости различных химических реакций путем непрерывного синтеза нужных ферментов. Для экономического использования в промышленности время жизни необходимо было значительно повысить. Этого удалось достигнуть, закрепляя ферменты в каких-либо устойчивых и проницаемых для реагирующих веществ матрицах, так называемой иммобилизацией ферментов. С этой целью ферменты обычно вводят в среду, в которой протекают процессы полимеризации. В результате по окончании полимеризации ферменты оказываются прочно закрепленными в желаемой матрице и могут в таком виде сохранять свою каталитическую активность в течение длительного времени, измеряемого в ряде случаев многими месяцами. Работы в этом направлении успешно ведутся в МГУ в лаборатории чл.-кор. АН СССР И. В. Березина.

Значительный прогресс в области промышленного использования иммобилизованных ферментов достигнут в США, где эти процессы нашли довольно широкое распространение в пищевой промышленности. В качестве примера можно привести производство сиропов для кондитерской промышленности из крахмала. С помощью ферментов осуществляются реакции превращения крахмала в глюкозу и последующая изомеризация глюкозы в сладкий сахар — фруктозу. Таким путем производится около 500 тыс. фруктозы в год. Значительный перспективный интерес представляет разработка ферментативного метода получения сахаров из целлюлозы.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

При осуществлении газовых реакций на твердых катализаторах в промышленности преимущественно используются каталитические реакторы с неподвижным слоем зернистого катализатора. Поскольку каталитические реакции обычно связаны с выделением или поглощением тепла и оптимальный температурный режим требует определенного изменения температуры с ростом степени превращения, катализатор располагается отдельными слоями, между которыми помещаются теплообменные устройства. Все это, включая распределительные устройства, приводит к весьма сложным конструкциям. На рис. 8 приведена конструкция современного реактора для производства серной кислоты. Расход металла достигает 0,8 т на тонну суточной производительности. На долю катализатора приходится всего 6% от объема аппарата.

Более интенсивное проведение процесса возможно в аппаратах с псевдоожиженным слоем катализатора. В этом случае применяются мелкозернистые катализаторы, взвешиваемые в потоке реакционной смеси (рис. 9). Преимущества связаны с повышенной величиной коэффициента теплоотдачи, снижающей необходимую поверхность теплообмена, высокой эффективной теплопроводностью слоя и уменьшением влияния внутренней диффузии вследствие меньшего размера зерен катализатора. Трудности связаны с повышенными требованиями к механической прочности катализатора и необходимостью дополнительных устройств для отделения ката-

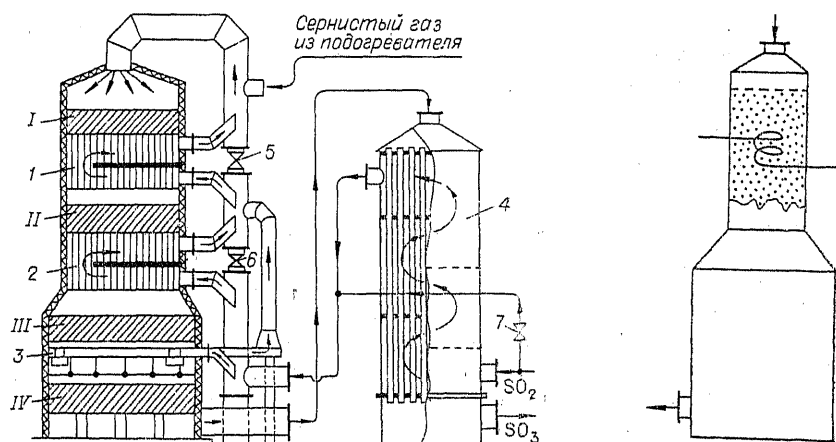


Рис. 9.

Рис. 8. Схема контактного отделения с четырехслойным контактным аппаратом (с промежуточным теплообменом).

I — IV — слой контактной массы; 1—3 — промежуточные теплообменники; 4 — наружный теплообменник; 5—7 — газовые задвижки.

лизаторной пыли, выносимой из реактора. Основным недостатком реакторов с взвешенным слоем катализатора заключается в интенсивном перемешивании реакционной смеси вдоль реактора, в результате чего ее состав во всем реакторе близок к конечному составу на выходе из аппарата. Для подавляющего большинства каталитических реакций как скорость, так и избирательность снижаются с ростом степени превращения, это обстоятельство существенно ухудшает показатели работы реактора. Степень ухудшения зависит от кинетики каталитической реакции. Она тем выше, чем сильнее зависят скорость и избирательность от глубины превращения. Для уменьшения этого недостатка в Институте катализа было предложено заполнять реактор с псевдоожиженным слоем катализатора специальной насадкой из спиральных колец, уменьшающей продольное перемешивание реакционной смеси, что позволило в некоторых случаях повысить выход продуктов парциального окисления. Существуют и другие приемы устранения перемешивания реакционной смеси, например работа с восходящим потоком катализатора.

Следует упомянуть оригинальный способ осуществления каталитической реакции в неподвижном слое катализатора в нестационарных условиях.

Основная идея нового способа заключается в том, что катализатор выполняет не только свою основную функцию ускорения реакции, но также и регенератора тепла. Способ применим для осуществления экзотермических реакций, преимущественно обратимых. Для этого зона реакции должна перемещаться по слою катализатора, что достигается периодическим изменением мест ввода и вывода реакционной смеси в реакторе. Благодаря регенерации тепла в слое отпадает необходимость во внутренних теплообменниках, что существенно упрощает конструкцию реактора и уменьшает расход металла. В нестационарных реакторах могут перерабатываться реакционные смеси с низкой начальной температурой и малым тепловым эффектом. Тепло реакции выделяется в зоне высоких температур,

и переключение направления движения газа как бы запирает эту зону высоких температур внутри слоя катализатора. Применение нестационарного режима позволяет в этих случаях обходиться без подогревателей.

НОВЫЕ ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗА

Энергетика. Катализ получил значительное распространение в решении энергетических проблем. Так, в создании топливных элементов решающее значение имеют каталитические свойства электродов. Весьма перспективным направлением в энергетике является использование солнечной энергии для получения энергоемких веществ, например осуществление разложения воды с образованием водорода и кислорода. Обширные исследования в этой области ведутся в США, ФРГ и других странах. При этом также используются катализаторы типа полупроводниковых веществ или иммобилизованных ферментов. Здесь нет возможности вдаваться в эти специальные направления и целесообразно ограничиться более простой областью использования катализа для сжигания топлива.

Надо заметить, что большая часть топлива используется не на крупных электростанциях, а сжигается на небольших установках для подогрева разного рода технологических смесей. Так как при этом не требуются и даже не допускаются в большинстве случаев высокие температуры, то процесс горения ведут с большим избытком воздуха или разбавляют перед использованием топочные газы воздухом. В обоих случаях это приводит к значительным потерям тепла с отходящими газами. Применение катализаторов позволяет устранить этот недостаток. В Институте катализа Э. А. Левицким и сотр. разрабатывается каталитический генератор тепла. Его идея заключается в том, что процесс горения топлива происходит на катализаторе, находящемся в форме псевдоожиженного слоя. Применение этого генератора позволяет повысить тепловую напряженность реакционного объема до 10^8 ккал/(м³·ч) (т. е. приблизительно на 2 порядка) и тепловой коэффициент полезного действия до 80—90%.

Недавно была доказана возможность использования каталитического генератора тепла для регенерации активного угля, после использования его для очистки сточных вод, содержащих органические загрязнения, регенерации осушителей и других изотермических процессов.

Получение жидкого топлива из угля. С повышением стоимости нефти связан рост интереса к процессам получения жидкого топлива из угля.

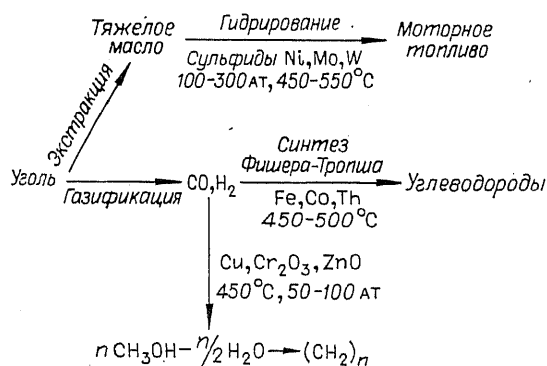


Рис. 10.

В США выделены очень большие средства для проведения исследовательских работ по усовершенствованию этих процессов. К изысканиям привлечены и европейские фирмы в ФРГ и Англии. За основу взяты старые каталитические методы, использовавшиеся Германией во время войны. Они представлены схематично на рис. 10.

Новым методом гидрирования является экстракция органического вещества

угля с получением тяжелого масла, подвергаемого далее каталитическому гидрированию под давлением. Интересен и новый путь — через газификацию угля и синтез метанола с последующей каталитической дегидратацией с образованием углеводородов, из которых легко производится (вероятно, путем риформинга) высококачественное моторное топливо. Построены крупные установки синтеза метанола с применением медьсодержащего катализатора, позволяющего эффективно проводить процесс при низких температурах и давлениях.

Большое внимание уделяется и направленному ведению процесса Фишера — Тропша путем разработки селективных катализаторов.

Каталитическое обезвреживание газовых выбросов и сточных вод. Очень важной и обширной областью применения катализа является обезвреживание выбросов промышленности и транспорта. Общая схема использования каталитических процессов для этих целей представлена на рис. 11.

<i>Каталитическое обезвреживание выбросов</i>	
Пром. выбросы	Транспорт
CO, орг. вещества Cu/Al ₂ O ₃ 300—400°C Ni, Co	Pt, Pd, окислы переходных металлов Al ₂ O ₃ , керамика 200—700°C
<i>Сточные воды</i>	
Сернистые соединения, фенолы	Комплексные соединения CO и др. переходных металлов в растворе или на носителе

Рис. 11.

В последние годы этой проблеме, особенно в части обезвреживания выхлопных газов автотранспорта, уделяется очень большое внимание во всех развитых странах.

Надежно решена задача сжигания органических соединений и окиси углерода в газовых выбросах промышленных предприятий. Разработаны активные и устойчивые катализаторы и реакторы, позволяющие полностью обезвредить выбросы производства формальдегида, ряда органических полупродуктов, кабельного производства и других. Принципиально решена, но еще не полностью реализована задача очистки от окислов азота выхлопных газов азотнокислотных заводов.

Существенно сложнее задача обезвреживания выхлопных газов автотранспорта вследствие резкого изменения их состава и различия условий для восстановления окислов азота и окисления органических соединений и окиси углерода. Использование простых и надежно работающих конструкций каталитических дожигателей требует одновременного решения задачи автоматического регулирования работы двигателя. Надо признать, что мы существенно отстаем в этой области от США, где ведущие автомобильные фирмы затрачивают громадные средства на исследования для решения задачи обезвреживания автомобильных выбросов и достигают существенных успехов. Газы удается почти полностью очищать от окиси углерода и углеводородов и в значительной степени от окислов азота.

Еще более трудной задачей является каталитическая очистка сточных вод. В последнее время удалось достигнуть определенных успехов в очистке сточных вод некоторых производств от фенолов, сернистых соединений и других вредных компонентов путем применения в качестве катализаторов комплексов некоторых переходных металлов, а также комплексных катализаторов, закрепленных на носителях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение роли катализа в различных областях промышленного производства свидетельствует о том, что катализ играет ведущую роль в техническом прогрессе всех отраслей промышленности, связанных с химическими превращениями. Особенно важно, что качество катализаторов определяет важнейшие техникоэкономические показатели производств, а возможности повышения качества катализаторов потенциально неограниченно велики. Отсюда следует, что в области катализа лежит основной и легче всего реализуемый резерв повышения эффективности химических производств. Для использования этих возможностей необходимо создать условия для опережающего развития исследований в области катализа, в том числе и фундаментальных.

Крайне важно также и опережающее развитие производства промышленных катализаторов при непрерывном повышении их качества путем быстрого использования новых рецептов.

Катализ является мощнейшим средством повышения эффективности и качества продукции в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой и ряда других отраслей промышленности. Его перспективная роль велика также в развитии энергетики и решении проблемы охраны природной среды.

5. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕТЕРОГЕНННОГО КАТАЛИЗА

[XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии:
Пленарные доклады. Баку, 1981.— М.:
Наука, 1984.— С. 155—168]

Слово «катализ» вошло в химическую науку около 150 лет тому назад. Практическое значение этого явления было понято очень давно. Еще И. Деберейнер в письме к В. Гете, описывая свои исследования с платиновым огнем, подчеркивает выдающееся перспективное значение каталитического действия.

Этот прогноз оправдался несколько позже, в текущем столетии, но в самом широком смысле. С помощью катализа были решены такие важнейшие для технического прогресса проблемы, как фиксация азота воздуха, получение из нефти высококачественного моторного горючего, получение всех мономеров для производства синтетических каучуков, волокон, других полимерных материалов, полупродуктов органического синтеза и многое другое. Катализ стал основным средством осуществления химических превращений в промышленности. На его основе решаются и новые технические проблемы: получение жидкого топлива из угля и другого не нефтяного сырья, осуществление более рациональных способов сжигания топлива, обезвреживание выбросов, использование солнечной энергии и многие другие.

Длительное время было распространено мнение о непознанности катализа, о том, что в его основе лежит особого рода воздействие, природу которого пытались открыть. Оказалось, что это не так. Катализ — чисто химическое явление как по проявлению, так и по существу.

Трудность протекания химической реакции заключается в том, что для образования новых соединений, новых химических связей должны

быть разорваны определенные старые связи в реагирующих веществах. Затрачиваемая на это энергия компенсируется энергией, выделяющейся при образовании новых связей, но эта компенсация в большей или меньшей степени задерживается, и на пути реакции возникает энергетический барьер, преодоление которого и ограничивает ее скорость. Химическое взаимодействие реагентов в процессе реакции с другими веществами (катализаторами), входящими в состав активного комплекса реакции, но не в конечные продукты, может существенно повышать компенсацию энергии разрыва старых связей, снижать энергию активации и увеличивать благодаря этому скорость реакции. Возможность каталитического воздействия зависит от соответствия химической природы катализатора, реагирующих веществ и направления превращения и поэтому проявляется очень специфично.

Химия предоставляет для поиска катализаторов практически неограниченное число веществ и их композиций. Это открывает широчайшие возможности совершенствования катализаторов, но чрезвычайно усложняет решение задачи предвидения каталитического действия. Тем не менее современная теория катализа оказывает неоценимую помощь эмпирическим поискам, подсказывая наиболее перспективные направления и формулируя частные закономерности для отдельных классов реакций и групп катализаторов. Важные идеи, используемые в современной теории катализа, внесли советские ученые А. А. Баландин, С. З. Рогинский, В. А. Ройтер и др.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В последний период к исследованиям гетерогенного катализа были привлечены новые физические методы, позволившие в отдельных случаях глубоко изучить характер промежуточного химического взаимодействия реагентов с катализатором. Так, методы Оже-, рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии позволяют с большой точностью определять энергию связи электронов внутренних оболочек атома и ее сдвиг под влиянием химических связей. В результате можно количественно оценить чистоту поверхности, концентрацию адсорбированных частиц, определить форму адсорбции — молекулярную или диссоциативную, конфигурацию адсорбированных частиц, скорость адсорбции и протекания каталитической реакции. Приведем некоторые результаты. На рис. 1 показан контроль чистоты поверхности грани (111) монокристалла Ir. Несмотря на тренировку в сверхвысоком вакууме (10^{-10} торр), поверхность оказывается далеко не чистой. Очень малые примеси в объеме, выползая на поверхность, в значительной степени покрывают ее. Так, сигнал примеси значительно (не только количественно, но и качественно) изменяет адсорбцию других веществ. Очистка достигается бомбардировкой ионами аргона, снимающей наружные слои атомов.

На рис. 2 показано, что адсорбция окиси углерода на Ir (111) протекает без диссоциации. Кривая 1 рентгенофотоэлектронных спектров (РФЭС) отвечает чистой поверхности, кривая 2 — сигналам после адсорбции CO. Разность сигналов очень близка к спектру газообразной CO, на котором видны сигналы отдельных молекулярных орбиталей, что доказывает отсутствие диссоциации. Тот же результат получен с помощью электронных спектров в ультрафиолетовой области (УФЭС).

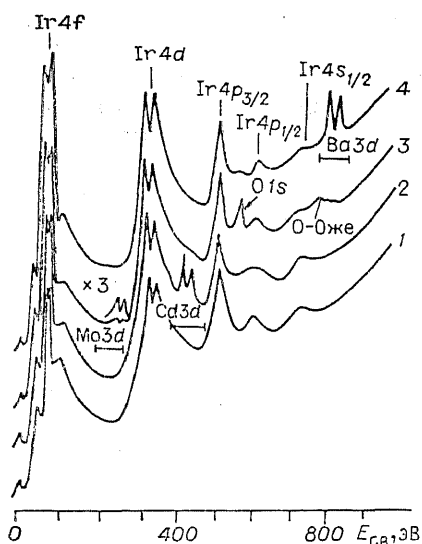


Рис. 1. Влияние условий обработки на чистоту поверхности иридия (Г. К. Боресков, П. А. Ждан, А. И. Боронин).

1 — чистая поверхность; 2 — вакуум, 600 К (Cd); 3 — O_2 ($P_{O_2} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ торр), 1000 К (Mo); 4 — вакуум, 1100 К (Ba).

Возможность измерения поверхностных концентраций реагентов электронно-спектроскопическими методами позволяет изучать закономерности их взаимодействия. Рисунок 4 посвящен исследованию таким путем механизма окисления СО на Ir (111). После адсорбции кислорода в систему вводилась СО, которая также адсорбировалась на поверхности и вступала в реакцию с кислородом. Надо было выяснить, реагирует ли СО прямым ударом из газовой фазы об атом кислорода (механизм Или — Ридила) или должна предварительно адсорбироваться на поверхности иридия (механизм Лэнгмюра — Хиншельвуда). Для решения этого вопроса резко прекращалась подача СО, после чего реакция могла протекать только с участием адсорбированной СО. Отсутствие перелома на верхней кривой (рис. 4, а) позволяет заключить, что ударный механизм не играет заметной роли в процессе. Далее оказалось, что кинетика реакции не отвечает

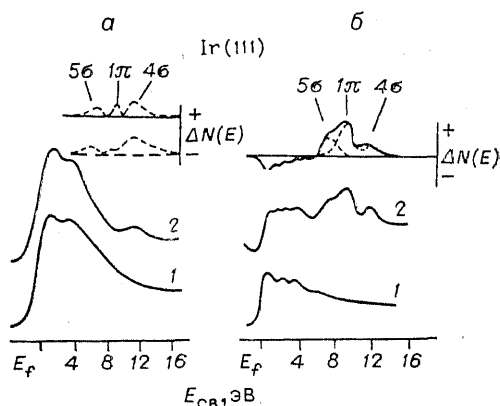


Рис. 2. РФЭ-(а) и УФЭ-спектры (б) чистой поверхности (111) (1) и полученные при адсорбции СО на Ir (111) (2) (П. А. Ждан, Г. К. Боресков, А. И. Боронин, А. П. Шепелин, В. Ф. Эгельхофф, В. Х. Вайнберг). а — излучение Al $K\alpha$, $h\nu = 1486,6$ эВ; б — излучение HeII, $h\nu = 40,8$ эВ.

Спектр адсорбированной на Ir (111) окиси азота свидетельствует о наличии двух форм — α и β (рис. 3). При нагревании форма α диссоциирует с выделением азота в газовую фазу, а форма β десорбируется в неизменном виде.

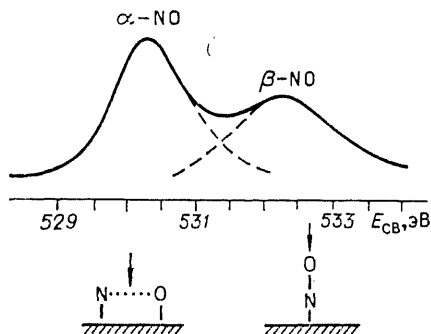
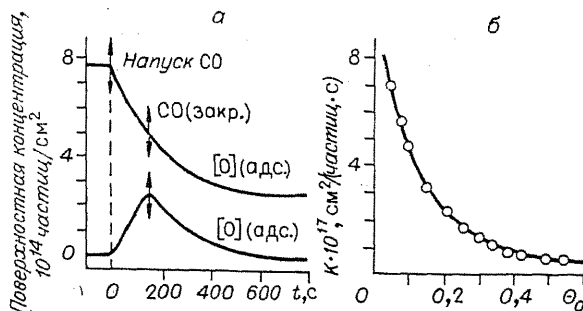


Рис. 3. Электронные спектры, полученные при адсорбции NO на Ir (111) (П. А. Ждан, Г. К. Боресков, А. И. Боронин, А. П. Шепелин, В. Ф. Эгельхофф, В. Х. Вайнберг).

$E_{св}(\alpha\text{-NO}) = 530$, эВ, $E_{св}(\beta\text{-NO}) = 532,3$ эВ.

Рис. 4. Механизм окисления окиси углерода (по данным РФЭС) $O(адс.) + CO$ на грани $Ir(111)$ (Г. К. Боресков, П. А. Ждан, А. И. Боронин).

а — эксперимент по частичному титрованию предварительно адсорбированного кислорода окисью углерода; б — зависимость константы скорости реакции $O(адс.) + CO(адс.)$ $K = \frac{d[O]}{dt} / [O][CO]$ от степени покрытия поверхности кислородом ($T = 400$ К).



общепринятым представлениям о законе действия поверхностей. Константы скорости, вычисленные из предположения о пропорциональности скорости адсорбции $[O]$ и $[CO]$, резко возрастают с уменьшением поверхностных концентраций. Лучшее постоянство достигается при предположении пропорциональности скорости реакции корням квадратным из поверхностных концентраций реагентов.

Изложенные методы в сочетании с термодесорбцией, исследованием структуры края спектра поглощения синхронного излучения (EXAFS), измерения потерь энергии электронов (LEELS) и с другими методами позволяют глубоко проникнуть в механизм каталитической реакции. Вместе с тем полученные этими методами результаты требуют ревизии ряда укоренившихся представлений. Так, вызывают сомнения результаты многих старых исследований, выполненных без контроля чистоты поверхности. Обнаруженное образование на поверхности двумерных структур в результате адсорбции противоречит представлениям о равновероятном расположении адсорбированных частиц на поверхности и взаимодействию в результате столкновений при миграции. Это существенно ограничивает применимость так называемого закона действия поверхностей к равновесию и кинетике адсорбции и поверхностных реакций. В этом направлении требуется обширная прецизионная работа. Первоочередной проблемой является возможность переноса результатов, полученных при очень низких давлениях (порядка 10^{-10} — 10^{-6} торр), к давлениям, близким к обычным. Однозначный, надежный ответ пока не получен. Вероятно, модификация прибора для записи фотоэлектронных спектров дает возможность работать при значительно более высоких давлениях, и, таким образом, можно будет внести ясность в эту проблему.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИЗ

Важным фактором при осуществлении реакций гетерогенного катализа является воздействие реакционной среды на твердые катализаторы. Роль этого фактора была выявлена сравнительно недавно. Многочисленными исследованиями, проведенными в значительной части в Институте катализа СО АН СССР, установлено, что твердые катализаторы под воздействием реакционной смеси меняют химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное стационарное состояние катализатора. Это справедливо для катализаторов всех классов — металлов, окислов, катализаторов кислотно-основного действия и др.

Изменения катализатора, как правило, связаны не с этапами каталитического процесса, а с побочными процессами, скорость которых меньше скорости каталитической реакции, а энергия активации выше. Решающими факторами являются скорость протекания этих изменений и скорость приближения к стационарному состоянию (время релаксации).

Если время установления стационарного состояния много меньше длительности каталитического процесса, то каталитическая реакция в основном протекает при стационарном состоянии катализатора. Тем не менее влияние реакционной среды и в этом случае имеет большое значение, так как оно определяет это стационарное состояние и отвечающие ему каталитические свойства. Отсюда вытекают важные для теории гетерогенного катализа следствия. Во-первых, на этой основе легко объяснить правило приблизительного постоянства удельной каталитической активности катализаторов одинакового химического состава. Под воздействием реакционной смеси такие катализаторы должны приходить в одинаковое стационарное состояние, независимо от исходного состояния поверхности, определяемого условиями приготовления и предварительной обработки. Отсюда вытекают границы возможного постоянства удельной каталитической активности, определяемые скоростью достижения стационарного состояния катализатора.

Во-вторых, в уравнениях кинетических реакций гетерогенного катализа можно выделить множитель, отражающий влияние состава реакционной смеси на свойства катализатора. Это обстоятельство необходимо учитывать при попытках установления механизма каталитических реакций из кинетических данных.

Если время релаксации велико по сравнению с длительностью работы катализатора, то появляется возможность осуществлять каталитический процесс при нестационарном состоянии катализатора. Это открывает новые широкие возможности повышения интенсивности и избирательности каталитических реакций.

Катализатор можно предварительно приводить в оптимальное состояние, обрабатывая в соответствующих условиях, и затем переводить в продуцирующий реактор.

Осуществление каталитического процесса при нестационарном состоянии катализатора оказалось эффективным для ряда реакций окисления и особенно для реакций парциального окисления.

Одним из наиболее простых способов реализации нестационарного режима каталитического реактора может быть переключение направления подачи реакционной смеси в слое катализатора. При этом способе катализатор выполняет не только свою основную функцию — ускорение реакции, но также и функцию регенератора тепла, что позволяет исключить теплообмен через поверхность и благодаря этому во многих случаях существенно упростить конструкцию реактора (рис. 5).

Если слой катализатора разогреть до температуры, достаточно высокой для возможности протекания каталитической реакции, и направить в него реакционную смесь с низкой температурой, то в слое установится тепловой фронт, движущийся в направлении газового потока, но с много меньшей скоростью. Уменьшение скорости перемещения температурного фронта по сравнению со скоростью газового потока в основном определяется отношением теплоемкостей слоя катализатора и газа и достигает около трех порядков. Время контакта реакционной смеси с катализатором в большинстве случаев измеряется секундами, откуда следует, что время прохождения теплового фронта через слой катализатора должно измерять-

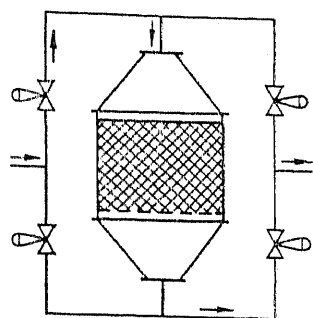


Рис. 5. Схема реактора, работающего в нестационарном режиме.

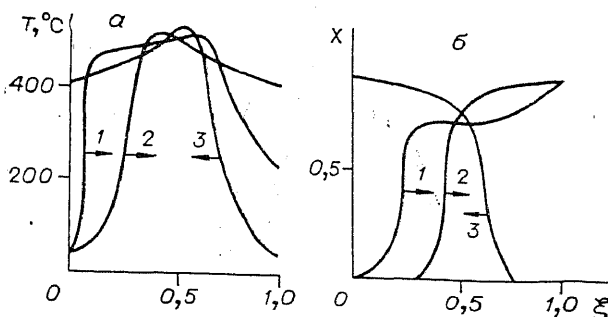


Рис. 6. Поля температур (а) и степеней превращения (б) в реакторе, работающем в нестационарном режиме, в различные моменты времени (1—3). ζ — безразмерная длина слоя катализатора; стрелки указывают направление движения реакционной смеси.

ся тысячами секунд, т. е. часами. При приближении фронта к концу слоя движение газа переключается на обратное и создается аналогичный фронт, перемещающийся в обратном направлении. В результате в слое создается зона высоких температур, колеблющаяся в соответствии с циклами переключения направления газа. Поскольку тепло реакции выделяется только в зоне высоких температур, то эта зона устойчиво сохраняется даже для реакций с малым адиабатическим разогревом.

Глубина превращения реакционной смеси быстро возрастает в слое в области подъема температуры. Для необратимых экзотермических реакций она достигает полноты в области температурного максимума, для обратимых же экзотермических реакций в этой зоне степень превращения приближается к равновесной и при последующем снижении температуры возрастает. В соответствии с этим желательно, чтобы кривая снижающихся температур отвечала изменению оптимальной температуры с ростом степени превращения (рис. 6).

Нестационарный метод проверен для процесса окисления двуокиси серы в производстве серной кислоты (рис. 7), а также для процессов дожигания малоконцентрированных выбросов. В первую очередь предполагается использовать его для переработки в серную кислоту слабых отходов газов заводов цветной металлургии. Классическим методом перерабатываются без затраты топлива газы с концентрацией SO_2 не менее 5%, более слабые газы выбрасываются, причиняя громадный ущерб окружающей среде. Нестационарный метод позволяет вовлечь в производство газы с концентрацией SO_2 начиная с 1%, что позволит получить свыше 5 млн. т серной кислоты и исключить отравление окружающей среды. Важно, что это достигается без затраты топлива и сооружения теплообменных аппаратов.

Аппараты с нестационарным режимом можно использовать для обезвреживания разбавленных выбросов, содержащих горючие загрязнения, а в случае более концентрированных загрязнений — для использования тепла их окисления. Действительно, в аппаратах с нестационарным режимом тепло реакции выделяется при температуре горячей части слоя, которая может поддерживаться достаточно высокой путем подбора соответствующего катализатора. Из этой части аппарата высокопотенциальное теп-

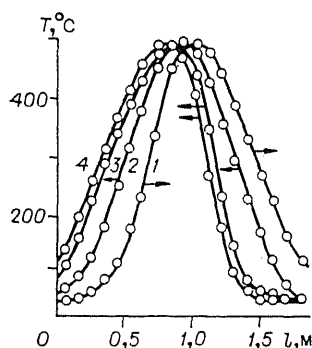


Рис. 7. Экспериментальные профили температур в слое катализатора в различные моменты времени при нестационарном способе окисления двуокиси серы (Ю. Ш. Матрос, Г. А. Бунимович).

1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 12,5 мин. $CSO_2 = 1,7\%$; $u_0 = 0,4 м/с$; $t = 4,5 с$, время цикла 25 мин.

ло может использоваться для получения пара или для других целей. Для устойчивой работы реактора достаточно сохранить среднюю температуру выходящего газа приблизительно на 30° выше температуры входа.

Ведутся исследования по использованию реакторов нестационарного режима в процессах синтеза аммиака и метанола и при получении серы из сероводорода.

КАТАЛИЗ ЗАКРЕПЛЕННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Используемые в промышленности катализаторы, в том числе и для давно освоенных процессов, непрерывно совершенствуются. Это определяется тем, что даже небольшое повышение активности, и особенно селективности, дает значительный экономический эффект. Наша промышленность в этом отношении сохраняет еще много неиспользованных возможностей.

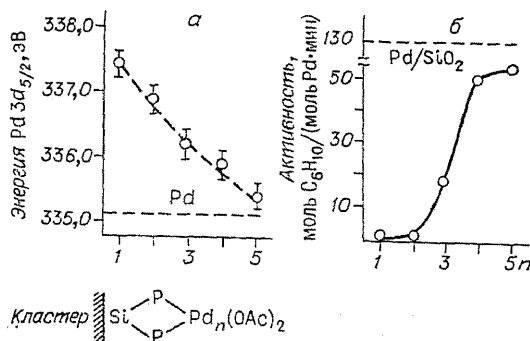
При совершенствовании катализаторов в их круг вводят новые элементы, новые классы соединений. Примером могут служить комплексные соединения переходных металлов, нашедшие первоначально применение в гомогенном катализе в растворах. В ряде случаев они показали высокую каталитическую активность при пониженных температурах. Это определяется возможностью вхождения реагентов в качестве лигандов в комплекс, где их взаимодействие облегчается благоприятной взаимной ориентацией, поляризацией, возможностью электронных переходов через центральный атом и другими факторами.

Практическое применение растворенных комплексов оказалось во многих случаях неудобным вследствие трудности отделения катализатора от продуктов реакции. С целью преодоления этого недостатка разрабатывались приемы закрепления каталитически активных комплексов на различных твердых носителях. Этот путь привел к результатам, превзошедшим первоначальные цели. Синтез комплексов на поверхности носителей позволил получить оригинальные катализаторы, не имеющие аналогов среди растворимых комплексов. Исследования в этом направлении развивались в Институте катализа СО АН СССР (Ю. И. Ермаков) и оказались успешными как в теоретическом отношении, так и при разработке практически ценных катализаторов.

Поскольку закрепленные комплексы имеют более или менее однородный состав, применение к их изучению физических методов существенно облегчается. Таким путем удалось установить состав и структуру каталитически активных образований на поверхности твердых тел и изучить

Рис. 8. Влияние числа атомов палладия в закрепленных кластерах на каталитические свойства (Ю. И. Ермаков, В. А. Семиколонов, В. А. Лихолобов).

а — изменение энергии уровня $Pd3d_{5/2}$ в кластере; б — изменение каталитической активности в диспропорционировании циклогексена в бензол и циклогексан.



механизм некоторых каталитических реакций. В качестве примера на рис. 8 приведена зависимость каталитических свойств от числа атомов в металлических кластерах. С увеличением числа атомов палладия в закрепленном кластере электронные свойства, по данным ЭСХА (энергия связи электрона), приближаются к металлическому палладию. Каталитическая активность в отношении диспропорционирования циклогексена проявляется, если число атомов больше или равно трем. При большем числе атомов в кластере его каталитические свойства близки к свойствам металла.

Путем целенаправленной вариации состава закрепленных комплексов были разработаны катализаторы для ряда процессов с высокими активностью и селективностью. Некоторые примеры приведены на рис. 9. Закреплением металлоорганических или гидридных комплексов циркония получены катализаторы газофазной полимеризации этилена. Закреплением хлоридов титана на аморфном хлориде магния получены высокоактивные катализаторы для суспензионной полимеризации. Закрепленные кластеры палладия обладают высокой селективностью в процессах гидрирования, применяемых в производстве гербицидов.

Для катализа представляют интерес и гетерополикислоты молибдена или вольфрама (рис. 10). Использованию их каталитических свойств как для кислотного, так и для окислительно-восстановительного катализа посвящены работы К. И. Матвеева в Институте катализа СО АН СССР.

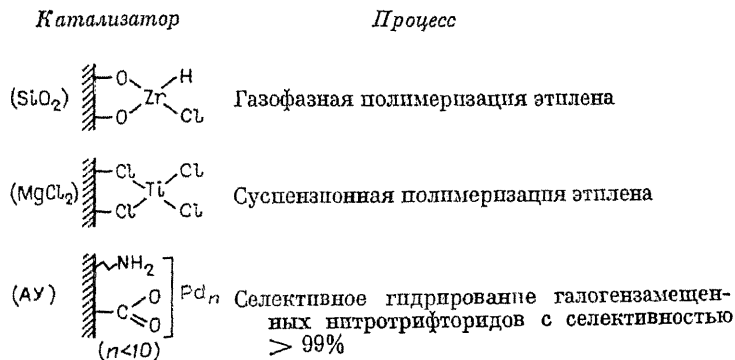


Рис. 9. Некоторые промышленные катализаторы (содержащие закрепленные металлокомплексы), разработанные в Институте катализа СО АН СССР (Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, В. А. Лихолобов).

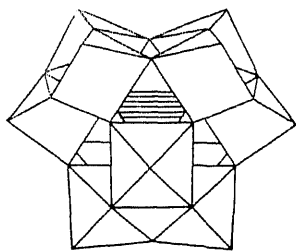


Рис. 10. Структура Кеггина гетерополианионов 12-го ряда $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (Дж. Ф. Кеггин). М — Мо или W, частично замещенные на другие атомы; X — центральный атом: Si, P, As, Ti и т. д.

Образование гетерополиокислот обнаружено на поверхности некоторых сложных окисных катализаторов. Закрепленные гетерополиокислоты являются перспективными катализаторами ряда реакций парциального окисления.

ПРОНИЦАЕМЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Остановлюсь еще на одном классе соединений, сыгравшем значительную роль в промышленном катализе, — кристаллических синтетических цеолитах. Принципиальный недостаток твердых катализаторов заключается в использовании только наружной поверхности кристаллов, основная часть атомов твердого катализатора остается недоступной для реагирующих веществ. Цеолиты являются исключением, размер параметров кристаллической решетки в них настолько велик, что реагирующие вещества могут проникать внутрь кристалла и все его атомы становятся участниками каталитической реакции. Первоначально в катализе получили распространение преимущественно цеолиты типа Y с отношением $\text{Si} : \text{Al} = 2 \div 6$ в частично декатионированной форме с размером полостей около 1 нм. Введение их в состав катализатора крекинга позволило резко повысить активность и селективность этих катализаторов и увеличить выход бензина до 40—50%.

За последнее десятилетие особое внимание уделялось так называемым сверхвысококремнеземистым цеолитам (СВК) с отношением $\text{Si} : \text{Al} = 20 \div 100$. Эти цеолиты первоначально разрабатывались в США под маркой ZSM. Размер широких полостей в кристаллах этих цеолитов составляет 0,6—0,7 нм при некоторой сжатости. Цеолиты СВК характеризуются высокой каталитической активностью в отношении ряда реакций превращения и образования углеводородов при очень низком коксообразовании. Особенно интересными эти цеолиты оказались для процесса получения высокооктанового бензина из метанола — важной составной части одного из путей производства жидкого топлива из углей и другого не нефтяного сырья (см. схему, приведенную ниже).

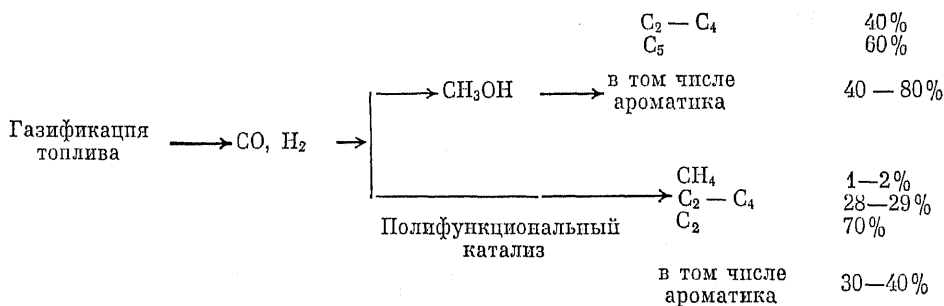
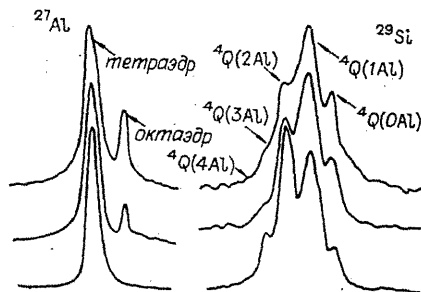


Рис. 11. Спектры ЯМР ^{27}Al и ^{29}Si в декатионированных цеолитах типа Y (К. Г. Ионе, В. Г. Степанов, В. М. Мاستихин, В. М. Некищелов, А. А. Шубин, К. И. Замаев).



В случае угля проводится его газификация с водяным паром или CO_2 с получением смеси CO и водорода. Эта смесь (синтез-газ) перерабатывается при повышенном давлении (50—100 атм) на окисном медьсодержащем катализаторе в метанол. Последний выделяется из реакционной смеси и превращается на катализаторах, содержащих цеолит СВК, при обычном давлении в смесь углеводородов. Этот процесс включает дегидратацию метанола в диметиловый эфир и далее в олефины. Из олефинов на этом же катализаторе в результате перераспределения водорода образуется смесь изопарафинов и ароматических углеводородов. Превращение метанола полное. Метан практически не образуется. На схеме представлены обычные выходы отдельных углеводородов. Путем модификации катализаторов и вариации условий процесса можно регулировать выход отдельных продуктов. В Институте катализа СО АН СССР К. Г. Ионе с сотрудниками на базе высококремнеземистых цеолитов получен ряд оригинальных катализаторов, позволяющих селективно вести синтез целевых продуктов с образованием преимущественно или легких олефинов, или толуольно-ксилольной фракции, бензинов или более тяжелых топлив. Выход бензиновой фракции может быть доведен до 60—70 % при октановом числе 90—95.

Значительный практический и теоретический интерес представляет вопрос о причинах малого образования кокса на цеолитах СВК, что обуславливает высокую стабильность этих катализаторов. Большинство исследователей связывают это с размером и формой внутрикристаллических полостей, что, по-видимому, не является единственной причиной: существенное значение имеет состояние атомов алюминия в цеолитном каркасе. Сигналы ЯМР атомов алюминия свидетельствуют о наличии двух типов алюминия А и Б (рис. 11) в составе декатионированных цеолитов. Первый отвечает тетраэдрическому алюминию в каркасе цеолита, а второй — атомам алюминия, перешедшим в катионные позиции. При увеличении отношения $\text{Si} : \text{Al}$ содержание формы Б резко снижается. Можно предположить, что именно эта форма катализирует образование кокса, вызывающего падение активности катализатора.

В результате совместных исследований, проводившихся в Институте катализа СО АН СССР, СКТБ катализаторов, Северодонецком филиале ГИАП, НИИНП, ГрозНИИ, разработаны активные и устойчивые катализаторы для получения углеводородов жидкого топлива из метанола.

Нами разрабатывался также вариант получения углеводородов из синтез-газа, минуя стадию выделения метанола. Степень превращения синтез-газа в метанол ограничивается обратимостью реакции и в современных установках не превышает 4% за цикл. Применение полифункциональных катализаторов, осуществляющих как синтез метанола, так и его

превращение в углеводороды, позволяет значительно увеличить превращение за цикл и существенно упростить процесс. К. Г. Ионе с сотрудниками разработали оригинальные полифункциональные катализаторы, позволяющие получать прямо из синтез-газа те же углеводородные фракции и того же качества, что и образующиеся из метанола. Этот метод положительно отличается от классического процесса Фишера—Тропша качеством получаемого бензина и очень малым образованием метана, но требует проведения при повышенном давлении 30—50 атм.

Изложенные методы получения углеводородов как через метанол, так и прямым путем с помощью полифункциональных катализаторов могут быть использованы для производства жидкого топлива и из природного газа. Такие производства целесообразно сооружать вблизи крупных газовых месторождений для облегчения транспорта горючего, так как трубопроводы для перемещения жидкого топлива много дешевле, чем для перемещения газа. Кроме того, они полезны для обеспечения жидким топливом многих отдаленных районов, располагающих газом, транспорт жидкого топлива к которым затруднен.

Упомяну еще очень кратко два новых направления практического использования катализа. В ближайшее время несомненно получит широкое распространение применение твердых катализаторов для сжигания топлива. В настоящее время топливо сжигается в основном в факельных печах при температурах 1200—1600°C с низким коэффициентом полезного использования тепла. В Институте катализа СО АН СССР Э. А. Левицкий и сотрудники разработали способ сжигания топлива в каталитическом реакторе в псевдооживленном слое катализатора с одновременным отводом тепла для требуемых целей. Благодаря присутствию катализатора сжигание топлива осуществляется достаточно полно без избытка воздуха при температуре 400—700°C. Тепловая напряженность реакционного объема много больше, чем в факельных топках, что позволяет в несколько раз сократить размеры и вес установок. Пониженная температура горения исключает образование вредной окиси азота (рис. 12). На основе каталитических генераторов тепла могут быть созданы малогабаритные паровые котлы, аппараты для подогрева воды, испарения нефтяных фракций в процессах нефтепереработки, термической обработки, диспергирования и активации твердых материалов, сушки порошковых материалов, адсорбционно-контактной сушки зерна, сельскохозяйственных продуктов и материалов, чувствительных к перегревам, и для других целей. Государственным комитетом СССР по науке и технике утверждена программа разработок по использованию каталитических генераторов тепла в различных отраслях хозяйства.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКУЮ

Работы в этом направлении были начаты нами в последнее время. Член-корреспондент К. И. Замараев с группой сотрудников приступил к разработке каталитического процесса разложения солнечным светом воды на водород и кислород.

Современное мировое производство водорода для химических целей превышает 30 млн. т/год. Он является также превосходным экологически чистым горючим. Если бы удалось достигнуть эффективности процесса,

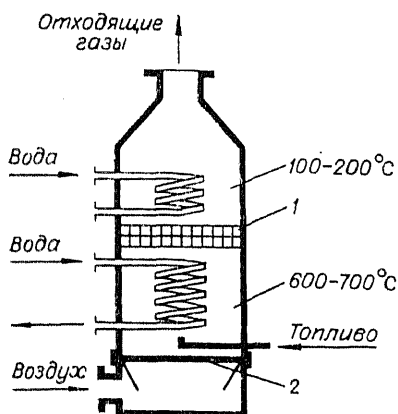


Рис. 12. Принципиальная схема каталитического генератора тепла (Г. К. Боресков, Э. А. Левицкий, Э. Э. Рачковский, Ю. В. Колосниц).

1 — неизотермическая насадка; 2 — газораспределительная решетка.

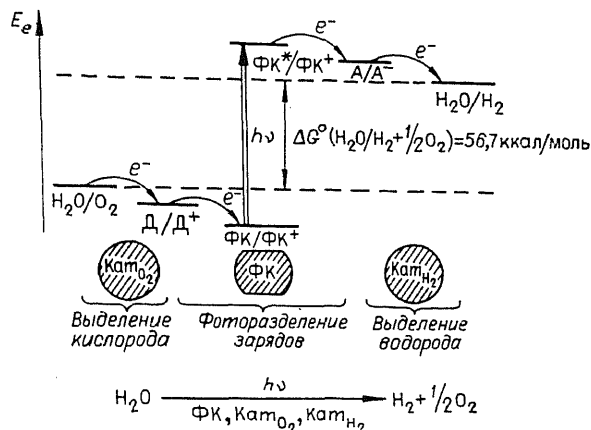


Рис. 13. Схема фотокаталитического разложения воды (К. И. Замаев, В. Н. Пармон, Г. Л. Елизарова, Л. Г. Матвиенко, Е. Н. Савинов, С. В. Лымарь, Е. Р. Буянова, И. М. Цветков).

равной 20 %, то мировую потребность в водороде можно было бы удовлетворить.

На рис. 13 приведена одна из схем фотокаталитического разложения воды. Поглощенный молекулой фотокатализатора квант света переводит один из его электронов на возбужденный уровень, откуда этот электрон переходит на нижележащие уровни молекулы-акцептора (А). Дырка, образовавшаяся при этом на основном уровне молекулы фотокатализатора, способна принять электрон с вышележащих уровней молекул-доноров (Д). В результате образуется пара: сильный восстановитель A^- и сильный окислитель D^+ . В последующих каталитических стадиях частицы A^- и D^+ выделяют из воды соответственно водород и кислород. Катализаторы этих стадий должны быть достаточно активными, чтобы осуществить разложение воды ранее возможной рекомбинации электрона и дырки. В настоящее время в Институте катализа СО АН СССР разработано несколько эффективных, но пока недостаточно стабильных катализаторов для стадий выделения кислорода и водорода и впервые созданы, правда также пока недостаточно эффективные, фотокаталитические системы разделения зарядов на основе биологических мембран, содержащих металлопорфирины.

И пытался показать, что катализ и сейчас является ведущим средством повышения эффективности производства и решения новых задач, выдвигаемых техническим прогрессом.

ХРОНОЛОГИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ
ТРУДОВ Г. К. БОРЕСКОВА
(1981—1985)

1981

- Некоторые проблемы катализа.**— М.: Знание, 1981.— 64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; № 6).
- Исследования состояния азота на поверхности нитрида бария методом изотопного обмена и десорбции.**— Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981.— 8 с. (Изотопные методы в изучении механизма катализа. Препринты Всесоюз. семинара; № 34). [Совместно с Г. И. Пановым, А. С. Харитоновым].
- Изотопный обмен азота и синтез аммиака на нитридах редкоземельных элементов.**— Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981.— 4 с. (Изотопные методы в изучении механизма катализа. Препринты Всесоюз. семинара; № 35). [Совместно с А. С. Харитоновым, Г. И. Пановым, С. К. Ананьиним].
- Развитие химической науки в Сибири.**//Методологические и философские проблемы химии. Новосибирск, 1981.— С. 29—41.
- Развитие отечественной науки о катализе.**//Там же.— С. 41—53.
- Влияние дисперсности нанесенной на силикагель платины на ее каталитическую активность в реакции окисления водорода.**//V Конференция по окислительному гетерогенному катализу. Баку, 26—28 мая 1981 г.: Тез. докл. Баку, 1981.— Т. 1.— С. 43—46. [Совместно с В. И. Маршиевой, Г. А. Панкратовой, А. А. Соломенниковым].
- Адсорбция CO , O_2 и реакция окисления окиси углерода на грани Ni (100).**//Там же.— Т. 1.— С. 51—54. [Совместно с А. В. Калинин, В. И. Савченко].
- О природе активного состояния молибдена в алюмомолибденовых катализаторах в реакции окисления пропилена.**//Там же.— Т. 2.— С. 43—46. [Совместно с О. И. Гончаровой, Т. М. Юрьевой].
- Analysis of behaviour of vanadium sulfuric acid catalyst under industrial conditions.**//7th International congress of chemical engineering, chemical equipment, design and automation. Praha, Aug. 31 — Sept. 4.— Praha, 1981.— V. 1.— P. 39—40. [In collaboration with A. A. Ivanov, N. P. Belyaeva, G. I. Petrovskaya, B. M. Maslennikov, Yu. P. Yermakov].
- Локальные неоднородности в слое катализатора.**//Докл. АН СССР.— 1981.— Т. 258, № 6.— С. 1418—1420. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, О. П. Кленовым, В. И. Луговским, В. С. Лахмостовым].
- Линейное соотношение между изменениями свободной энергии при образовании переходного и адсорбированного состояний кислорода на серебре.**//Там же.— Т. 259, № 4.— С. 874—877. [Совместно с И. В. Лоховой, А. В. Хасяным].
- Выступление на годичном общем собрании АН СССР, 18—20 марта 1981.**//Вестн. АН СССР.— 1981.— № 7.— С. 94—95.
- Surface phases and their role in adsorption and catalysis on metals.**//New horizons in catalysis: Proc. of the 7th Intern. congress on catalysis. Tokyo, 30 June — 4 July, 1980.— Amsterdam ets., 1981.— Pt. A.— P. 655—664. [In collaboration with V. I. Savchenko].
- Adsorption isotherm of oxygen silver.**//React. Kinet. Catal. Lett.— 1981.— V. 16, N 2/3.— P. 167—170. [In collaboration with I. V. Lokhova, A. V. Khasin].
- Isotope exchange of molecular nitrogen on barium nitride.**//Ibid.— P. 247—251. [In collaboration with G. I. Panov, A. S. Kharitonov, E. M. Moroz].
- Active state of molybdenum in molybdenum-alumina catalysts for propylene oxidation.**//Ibid.— V. 16, N 4.— P. 349—353. [In collaboration with O. I. Goncharova, T. M. Yurieva, E. N. Yurchenko, N. N. Boldyreva].

- Acrolein** influence in oxidation of propylene over multicomponent oxide catalyst.//React. Kinet. Catal. Lett.—1981.—V. 17, N 3/4.—P. 341—345. [In collaboration with E. M. Erenburg, T. V. Andrushkevich].
- Adsorption** of hydrogen on rhodium in comparison with hydrogen adsorption on platinum and iridium.//Surf. Sci.—1981.—V. 108, N 2.—P. 225—234. [In collaboration with V. V. Gorodetskii, B. E. Nieuwenhuys, W. M. H. Sachtler].
- Simultaneous** adsorption of CO and O₂ on Ni(100) plane at low temperatures.//React. Kinet. Catal. Lett.—1981.—V. 18, N 1/2.—P. 59—63. [In collaboration with A. V. Kalinkin, V. I. Savchenko].
- State** of copper ions, bond energy of oxygen and catalytic properties in hydrogen oxidation for a copper-magnesium system.//Ibid.—P. 203—207. [In collaboration with L. P. Davydova, V. V. Popovskii, T. M. Yurieva, V. E. Anufrienko].
- Low temperature** adsorption of oxygen on Ni(100).//Ibid.—p. 55—58. [In collaboration with A. V. Kalinkin, V. I. Savchenko, K. A. Dadayan, N. N. Bulgakov].
- Oxidation** of carbon monoxide over Ag(111) by preadsorbed active oxygen studied by XPS and UPS.//J. Vac. Sci. Technol.—1981.—V. 18, N 2.—P. 622—624. [In collaboration with T. E. Felter, W. H. Weinberg, P. A. Zhdan].
- Реф.: Перспективы** производства многотоннажных химических продуктов и моторных топлив из нефтяного сырья путем его газификации.//XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. № 4. Нефтехимия и нефтепереработка. Химические проблемы газо- и нефтедобычи. Коксохимия и технология искусственного жидкого топлива.—М., 1981.—С. 193—194. [Совместно с К. Г. Ионе].
- Ред.: Методологические и философские проблемы химии: Сборник/Сост.** А. Т. Москаленко. Новосибирск: Наука, 1981.—333 с. [Совместно с А. П. Окладниковым].
- А. с. 615626 СССР:** Способ приготовления хромомолибденового катализатора для окисления метанола в формальдегид.—Заявл. 25.07.75, N 2179932/23—04;—Опубл. в Б. И., 1981, № 1. [Совместно с Б. И. Поповым, Т. С. Поповым, Г. М. Близнаковым, Н. Г. Скомороховой].
- А. с. 793983. СССР:** Способ окисления метилового спирта.—Заявл. 23.11.78, № 2687915/04/158395;—Опубл. в Б. И., 1981, № 1. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, В. И. Луговским, В. С. Лахмостовым, О. П. Криворучко, В. Н. Степановым, В. Т. Шачневым, В. С. Бабкиным, В. А. Буневым, В. Б. Накрохным, В. П. Бауло].
- А. с. 793983. СССР:** Способ получения формальдегида.—Заявл. 23.11.78, № 2687915/04/158395;—Опубл. в Б. И., 1981, № 1. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, В. И. Луговским, В. С. Лахмостовым, О. П. Криворучко].
- А. с. 804628 СССР:** Способ получения формальдегида.—Заявл. 9.02.79, № 2721966/23—04;—Опубл. в Б. И., 1981, № 6 [Совместно с Б. И. Поповым, Н. Г. Скомороховой, В. С. Бабкиным, В. А. Буневым].
- А. с. 825132 СССР:** Катализатор для синтеза акриловой кислоты.—Заявл. 7.12.78, № 2692823/23—04;—Опубл. в Б. И., 1981, № 16. [Совместно с Т. В. Андрушкевич, В. М. Бондаревой, Д. В. Тарасовой, Т. П. Горшковой].
- А. с. 865796 СССР:** Способ синтеза аммиака.—Заявл. 23.11.78; № 2950923/26(095294);—Опубл. в Б. И., 1981, № 35. [Совместно с Н. М. Жаворонковым, О. С. Чеховым, Ю. Ш. Матросом, В. Н. Орликом и др.].
- Служение науке:** К 50-летию В. А. Коптюга//За науку в Сибири.—1981, 11 июня. [Совместно с В. Мамаевым, А. Дервянко].
- Экономичные генераторы тепла:** Одна тонна катализатора, разработ. сибир. учеными, сберегает 2000 тонн топлива (Беседа)//Известия, Моск. вech. вып., 1981, 15 сент.

1982

- Некоторые проблемы катализа.**//Всесоюзная школа по катализаторам: Лекции. Новосибирск, 1982.—Ч. 1.—С. 4—46.
- Формирование** поверхностного покрытия окисного железосурьмяного катализатора под воздействием реакционной среды.//Гетерогенный катализ: Материалы III Всесоюз. конф. по механизму каталит. реакций. Новосибирск, 1982.—С. 94—97. [Совместно с Г. Б. Бараником, С. А. Веняминовым, Н. Н. Сазоновой].
- Исследование** влияния состава реакционной смеси на кинетику окисления окиси углерода на железосурьмяном катализаторе и ее связь с энергией поверхностного кислорода.//Там же.—С. 98—101. [Совместно с С. А. Веняминовым, Н. Н. Сазоновой, Ю. Д. Панкратьевым].
- О природе** медленных релаксаций и гистерезиса активности ванадиевых катализаторов в реакции окисления двуокиси серы.//Там же.—С. 177—180. [Совместно с

- Б. С. Бальжинмаевым, С. В. Козыревым, А. А. Ивановым, Н. П. Беляевым, В. И. Зайковским].
- Активное состояние меди в катализаторе синтеза метанола.**//Там же.— С. 181—184. [Совместно с Л. И. Кузнецовой, С. В. Кетчик, Т. П. Минюковой, Т. М. Юрьевой, Л. М. Плясовой].
- Взаимодействие этилена с кислородом, адсорбированным на серебре. Зависимость избирательности образования окиси этилена от давления этилена и степени покрытия поверхности серебра кислородом.**//Механизм каталитических реакций: Материалы III Всесоюз. конф. Новосибирск, 1982.— Ч. 1.— С. 9—12. [Совместно с А. В. Хасиным].
- Механизм реакции окисления СО на Ru (001).**//Там же.— С. 209—213. [Совместно с А. В. Калинин, В. И. Савченко, В. И. Елохиным].
- Закономерности формирования ванадиевых катализаторов окисления сернистого ангидрида.**//Сернокислотный катализ: Материалы междунар. школы. Новосибирск, 1982.— Ч. 1.— С. 3—31. [Совместно с Л. Г. Симоновой, В. А. Дзисько, В. Б. Фенелоновым].
- Нестационарная кинетика окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах.**//Там же.— Ч. 2.— С. 46—53. [Совместно с Л. М. Карнатовской, Б. С. Бальжинмаевым, А. А. Ивановым].
- Влияние фазовых превращений активного компонента ванадиевых катализаторов на кинетику окисления двуокиси серы.**//Там же.— С. 61—69. [Совместно с В. Д. Мещеряковым, В. С. Шеплевым, А. А. Ивановым].
- Нестационарный способ окисления двуокиси серы в производстве серной кислоты.**//Там же.— С. 70—84. [Совместно с Ю. Ш. Матросом].
- Опытно-промышленные исследования нестационарного способа окисления двуокиси серы.**//Нестационарные процессы в химических реакторах: Сб. науч. тр. Новосибирск, 1982.— С. 80—84. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, Г. А. Бунимовичем, А. А. Балашовым и др.].
- Разработка синтеза аммиака в нестационарном режиме.**//Там же.— С. 89—93. [Совместно с В. А. Чумаченко, И. И. Подольским, А. И. Лихановым и др.].
- Catalytic activation of dioxygen.**//Catalysis: Science and technology. Berlin etc., 1982.— V. 3.— P. 39—137.
- Особенности состояния узельных и межузельных понов Mo^{3+} в молибдентитановых окисных катализаторах по данным ЭПР.**//Докл. АН СССР. 1982.— Т. 265, № 3.— С. 638—641. [Совместно с Ф. С. Гаджиевой, В. Ф. Ануфриенко].
- Каталитические свойства твердых растворов понов кобальта, никеля и меди в окиси магния.**//Кинетика и катализ.— 1982.— Т. 23, № 2.— С. 264—275. [Совместно с Т. М. Юрьевой, Л. И. Кузнецовой].
- Осуществление каталитических процессов в нестационарных условиях. 2. Переключение направления подачи реакционной смеси в слой катализатора. Экспериментальные результаты.**//Там же.— № 3.— С. 402—406. [Совместно с Г. А. Бунимовичем, Ю. Ш. Матросом, А. А. Ивановым].
- Линейное соотношение между энергией активации и теплотой адсорбции кислорода на серебре.**//Там же.— С. 431—437. [Совместно с И. В. Лоховой, А. В. Хасиным].
- Изучение состояния поверхностного азота и механизма изотопного обмена на нитриде бария.**//Там же.— С. 438—443. [Совместно с Г. И. Пановым, А. С. Харитоновым].
- Кинетика окисления пропилена на окисном многокомпонентном катализаторе.**//Там же.— № 4.— С. 895—902. [Совместно с Е. М. Еренбург, Т. В. Андрушкевич, Т. В. Зеленковой и др.].
- Влияние дисперсности платины, нанесенной на силикагель, на ее каталитическую активность.**//Там же.— № 6.— С. 1349—1357. [Совместно с В. И. Маршневой, Г. А. Панкратовой, А. А. Соломenniиковым].
- Катализ — важнейший резерв экономии сырьевых и энергетических ресурсов, а также повышения качества продукции.**//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.— 1982.— Т. 27, № 3.— С. 27—34.
- Оценка скорости окисления двуокиси серы на промышленном зерне ванадиевого катализатора.**//Хим. пром-сть.— 1982.— № 12.— С. 744—746. [Совместно с А. А. Ивановым, Ю. Ш. Матросом, Н. П. Беляевой и др.].
- Catalytic properties of Ti—Mo oxide catalysts in propylene oxidation.**//React. Kinet. Catal. Lett.— 1982.— V. 19, N 1/2.— P. 151—154. [In collaboration with T. Kh. Shokhireva, T. M. Yurieva].
- Oxidation of carbon monoxide on the (001) plane of ruthenium.**//Ibid.— № 3/4.— P. 279—283. [In collaboration with A. V. Kalinkin, V. I. Savchenko].
- Peculiarities of formation of ZnO and CuO-based solid solutions.**//Ibid.— P. 345—349. [In collaboration with S. V. Ketchik, T. P. Minyukova, L. I. Kuznetsova a. o.].

- Nature of the active component of copper-zinc-aluminum catalyst for methanol synthesis.**//Ibid.— P. 355—359. [In collaboration with L. I. Kuznetsova, T. M. Yurieva T. P. Minyukova a. o.].
- Studies of V—Mo—O systems with small vanadium content in acrolein oxidation.**// Ibid.— P. 405—409. [In collaboration with T. G. Kuznetsova, T. V. Andrushkevich, Yu. A. Grigorkina a. o.].
- ESR studies of slow relaxations of the rate of sulfur dioxide oxidation on vanadium catalyst.**//Ibid.— V. 20, N 1/2.— P. 53—57. [In collaboration with S. V. Kozyrev, B. S. Balzhinimaev, A. A. Ivanov a. o.].
- Heats of formation of π -complexes of ethylene, propylene and carbonyl complexes with Ti, Co, Ni, Zn, Ag and Cu cations on oxide catalysts.**//Ibid.— P. 87—91. [In collaboration with A. A. Efremov, Yu. D. Pankratiev, A. A. Davydov].
- An XPS and UPS study of the kinetics of carbon monoxide oxidation over Ag(III).**// Surf. Sci.— 1982.— V. 118, N 3.— P. 369—384. [In collaboration with T. E. Felter, W. H. Weinberg, G. Ya. Lastushkina a. o.].
- A photoelectron spectroscopy study of methanol adsorption and oxidation on Ag(III).**//J. Vac. Sci. and Technol.— 1982.— V. 20, N 3.— P. 877—878. [In collaboration with T. E. Felter, W. H. Weinberg, G. Ya. Lastushkina a. o.].
- Struktur und katalytische Eigenschaften von Molybdanoxid-Trägerkatalysatoren bei einigen Oxydationsreaktionen.**//Z. anorg. allg. Chem.— 1982.— Bd 493.— P. 149—157. [In collaboration with B. N. Kuznetsov, O. N. Kimkhai, D. Gutschik a. o.].
- Что может катализ.**//Задачи ставит Сибирь: Рассказ ученых о проблемах науки. М.: Сов. Россия, 1982.— С. 160—168.
- Смелее придавать науке производственную базу.**//ЭКО.— 1982.— N 5.— С. 72—73.
- Слово о катализе.**//Сибирская поступь: Сборник. М.: Современник, 1982.— С. 65—76.
- Ред.: Гетерогенный катализ: Материалы III Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций.**— Новосибирск, 1982.— 204 с.
- Ред.: Механизм каталитических реакций: Материалы III Всесоюз. конф.** Новосибирск, 1982.— Ч. I—II.
- Ред.: Матрос Ю. Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах.** Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982.— 258 с.
- А. с. 811551 СССР: Способ получения трехоксида серы.**— Заявл. 8.07.77, № 2505774/26(092357);— Оpubл. в Б. И., 1982, № 46. [Совместно с В. С. Ляхмостовым, Ю. Ш. Матросом].
- А. с. 849594 СССР: Способ очистки отходящих газов.**— Заявл. 25.06.79, № 2784649/23—26;— Оpubл. в Б. И., 1982, № 14 [Совместно с Ю. Ш. Матросом, В. И. Луговским].
- А. с. 882056 СССР: Способ очистки отходящих газов.**— Заявл. 19.06.80, № 294238/23—26;— Оpubл. в Б. И., 1982, № 42. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, В. И. Пужиловой, В. И. Луговским].
- А. с. 925381 СССР: Катализатор для окисления сернистого ангидрида.**— Заявл. 4.10.80, № 2991422/04(143519);— Оpubл. в Б. И., 1982, № 17. [Совместно с Т. М. Юрьевой, Т. Н. Хандрос, Н. П. Беляевой и др.].
- А. с. 937455 СССР: Способ получения фталевого ангидрида окислением о-ксилола в движущемся слое катализатора и реактор для его осуществления.**— Заявл. 23.07.80, № 2990657/04(113488);— Оpubл. в Б. И., 1982, № 23. [Совместно с А. А. Ивановым, О. М. Ильиничем, М. И. Курбатовым].

1983

- О регулировании состояния катализатора окисления о-ксилола реакционной средой.**// Нестационарные процессы в катализе: Материалы II Всесоюз. конф. Новосибирск, 1983.— Ч. 1.— С. 173—176. [Совместно с О. М. Ильиничем, А. А. Ивановым].
- Описание кинетики стационарного процесса из нестационарных стадий с учетом влияния реакционной среды на кинетику каталитической реакции.**//Там же.— С. 177—180. [Совместно с С. А. Веняминовым, Н. Н. Сазоновой].
- Динамика окисления оксида углерода на железосурьмяном катализаторе.**//Там же.— С. 181—184. [Совместно с С. А. Веняминовым, Н. Н. Сазоновой, А. П. Герасевым, Ю. Ш. Матросом].
- Релаксация скорости реакции окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах.**//Там же.— С. 197—200. [Совместно с Л. М. Карнатовской, А. А. Ивановым, Б. С. Бальжинимаевым].
- Влияние фазовых превращений активного компонента ванадиевых катализаторов на кинетику окисления двуокиси серы.**//Там же.— С. 201—204. [Совместно с В. С. Щеплевым, В. Д. Мещеряковым, А. А. Ивановым].

- Состояние катализатора при нестационарном окислении двуокиси серы.**//Там же.— С. 209—213. [Совместно с В. А. Чумаченко, Ю. Ш. Матросом, Г. А. Бунимовичем, А. И. Оружейниковым].
- Пуск и эксплуатация промышленного реактора окисления двуокиси серы в нестационарных условиях.**//Там же.— Ч. 2.— С. 134—142. [Совместно с В. Я. Куницким, Ю. Ш. Матросом, Г. А. Бунимовичем и др.].
- Теплоты адсорбции азота и каталитические свойства нитридов металлов в реакции изотопного обмена N_2 .**— Новосибирск, 1983.— 4 с. (II Всесоюз. симпозиум по применению калориметрии в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1983. Препринт № 17). [Совместно с А. С. Харитоновым, Г. И. Пановым, Ю. Д. Панкратьевым].
- Воздействие реакционной смеси на каталитические свойства железосурьмяного катализатора в реакциях окисления.**— Новосибирск, 1983.— 3 с. (II Всесоюз. симпозиум по применению калориметрии в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1983. Препринт № 14). [Совместно с С. А. Веняминовым].
- Изменение свойств поверхностного кислорода железосурьмяного катализатора под воздействием реакционной смеси.**— Новосибирск, 1983.— 3 с. (II Всесоюз. симпозиум по применению калориметрии в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1983. Препринт № 15). [Совместно с С. А. Веняминовым, Н. Н. Сазоновой, В. М. Турковым и др.].
- Реверс потока реакционной смеси в неподвижном слое катализатора — путь повышения эффективности химических процессов.**//Шестой Советско-французский семинар по катализу: Сб. докл. М., 1983.— С. 29—33. [Совместно с Ю. Ш. Матросом].
- Каталитические генераторы тепла — эффективный вклад катализа в решение энергетических проблем.**//Там же.— С. 133—137. [Совместно с Э. А. Левицким, З. Р. Исмаиловым].
- Осуществление каталитических процессов глубокого окисления в нестационарных условиях.**//7-й Советско-японский семинар по катализу: Сб. докл. Иркутск, 1—7 июля 1983. Новосибирск, 1983.— С. 15—21. [Совместно с Ю. Ш. Матросом].
- Осуществление реакций гетерогенного катализа в нестационарном режиме.** Препринт.— Новосибирск, 1983.— 46 с. [Совместно с Ю. Ш. Матросом].
- Циклические режимы в неподвижном слое катализатора при переключениях направления подачи газовой смеси.**//Докл. АН СССР.— 1983.— Т. 268, № 3.— С. 647—650. [Совместно с Г. А. Бунимовичем, Ю. Ш. Матросом, И. А. Золотарским, О. В. Киселевым].
- О регулировании состояния катализатора в процессе окисления *o*-ксилола.**//Там же.— № 5.— С. 1171—1173. [Совместно с О. М. Ильиничем, А. А. Ивановым].
- О разработке методов проведения каталитических процессов в нестационарных условиях.** Изложение докл. на заседании Президиума АН СССР.//Вестн. АН СССР.— 1983.— № 8.— С. 22—30.
- О реакции окиси углерода с хемосорбированным кислородом на гранях (111) и (110) пирития.**//Кинетика и катализ.— 1983.— Т. 24, № 4.— С. 931—937. [Совместно с В. П. Ивановым, В. И. Савченко, В. Л. Татауровым].
- О состоянии кислорода на поверхности металлов и каталитической активности в реакции окисления окиси углерода.**//Там же.— № 5.— С. 1154—1161. [Совместно с В. И. Савченко, А. В. Калинин, А. Н. Салановым].
- Поверхностные структуры кислорода на металлах VIII группы и реакции окисления простых молекул.**//Бълг. Акад. наук. Изв. по химия.— 1983.— Т. 16, № 1/2.— С. 57—69. [Совместно с В. И. Савченко].
- Measurement of adsorption heats of nitrogen on metal nitrides.**//React. Kinet. Catal. Lett.— 1983.— V. 22, N 3/4.— P. 309—315. [In collaboration with A. S. Kharitonov, G. I. Panov, Yu. D. Pankratiev].
- Flow reversal of reaction mixture in a fixed catalyst bed — a way to increase the efficiency chemical processes.**//Appl. Catal.— 1983.— V. 5, N 3.— P. 337—343. [In collaboration with Yu. Sh. Matros].
- Unsteady-state performance of heterogeneous catalytic reactions.**//Catal. Rev.— Sci. Eng.— 1983.— V. 25, N 4.— P. 551—590. [In collaboration with Yu. Sh. Matros].
- Катализ: альтернатива в энергетике.**//Наука в СССР.— 1983.— № 1.— С. 16—20. [Совместно с Э. А. Левицким].
- Ред.: Буянов Р. А. Закоксование катализаторов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983.— 207 с.
- А. с. 422488 СССР:** Способ получения сурьмяных катализаторов для окисления органических веществ.— Заявл. 07.02.72, № 1742678/23—04;— Оpubл. в Б. И., 1983, № 4. [Совместно с В. Н. Сергунькиным, В. А. Дзиско, В. П. Карловым и др.].
- А. с. 826798 СССР:** Способ сжигания топлива.— Оpubл. в Б. И., 1983, № 20. [Совместно с Э. А. Левицким].

- А. с. 994400 СССР: Способ окисления двуокиси серы в трехокись серы.— Оpubл. в Б. И., 1983, № 5. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, В. Ю. Волковым].
- А. с. 1002233 СССР: Способ окисления двуокиси серы в серный ангидрид.— Оpubл. в Б. И., 1983, № 9. [Совместно с В. С. Лахмостовым, Ю. Ш. Матросом].
- А. с. 1028353 СССР: Катализатор окисления метанола.— Заявл. 10.11.81, № 3351142/04(160421);— Оpubл. в Б. И., 1983, № 26. [Совместно с Т. М. Юрьевой, Т. Х. Шохиревой].

1984

- Перспективные направления развития гетерогенного катализа**//XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Пленарные докл. Баку, 21—25 сент. 1981. М.: 1984.— С. 155—168.
- Сущность каталитического действия на примере реакций окисления**//Механизм катализа. Ч. 1. Природа каталитического действия. Новосибирск, 1984.— С. 3—21.
- Направленный синтез оксидных катализаторов с учетом структуры ближайшего окружения каталитически активных ионов**//Там же.— С. 182—192. [Совместно с Т. М. Юрьевой].
- Исследование реакции окисления окиси углерода кислородом на платиновых катализаторах**//Теоретические вопросы кинетики каталитических реакций: Сб. материалов Междунар. симпози. Москва, сент.— окт. 1982. Черногоровка: Ин-т хим. физ., 1984.— С. 59—66. [Совместно с В. И. Маршневой, Г. С. Яблонским, В. Ф. Кимом].
- Влияние фазовых превращений ванадиевых катализаторов на кинетику окисления двуокиси серы**//Там же.— С. 54—59. [Совместно с В. Д. Мещеряковым, В. С. Шепелевым, А. А. Ивановым].
- Адсорбция кислорода на серебре. Влияние примеси углерода**//Катализ на металлах: Междунар. микросимпозиум стран — участниц СЭВ. М., 1984.— С. 11.
- Адсорбционные и каталитические свойства монокристаллов платины в окислении диводорода**//Там же.— С. 30—31. [Совместно с В. А. Собяниным, А. Р. Чолачем].
- Нестационарный способ проведения каталитических процессов**//Первый советско-индийский семинар по катализу на тему: Катализ и прогресс в химической технологии: Сб. тез. Новосибирск, 1984.— С. 3—8. [Совместно с Ю. Ш. Матросом].
- Каталитические генераторы тепла для технологических процессов**//Революционизирующая роль новых технологий в повышении эффективности производства: Тез. докл. науч.-практ. конф. Новосибирск, 1984.— С. 122—125. [Совместно с Э. А. Левинским, З. Р. Исмагиловым, А. Д. Симоновым].
- Kinetics of heterogeneous catalytic reactions taking into account the influence of reaction mixtures on catalysts**//8th Intern. congress on catalysis : Proc. Weinheim, 1984.— V. 3.— P. 231—242.
- Study of oxygen adsorption over silver by high — pressure photoelectron spectroscopy**//Intern. conf. on X-ray and inner-shell processes in atoms, molecules and solids: Abstracts. Leipzig, Aug. 20—24, 1984. Leipzig, 1984.— Pt A.— P. 59—60. [In collaboration with A. I. Boronin, V. I. Bukhtiyarov, A. I. Vishnevskii a. o.].
- Взаимодействие этилена с кислородом, адсорбированным на серебре: реакционная способность адсорбированных атомов кислорода и модифицирующее действие продуктов реакции**//Докл. АН СССР.— 1984.— Т. 274, № 2.— С. 348—352. [Совместно с А. В. Хасиным].
- Активация оксидных молибденовых катализаторов в условиях выбирующего слоя**//Там же.— Т. 275, № 6.— С. 1435—1438. [Совместно с Г. Б. Баранником, В. Валковым, С. А. Веняминовым и др.].
- Окисление диводорода на монокристаллах платины**//Там же.— Т. 278, № 6.— С. 1422—1425. [Совместно с В. А. Собяниным, А. Р. Чолачем].
- Кинетика окисления диводорода на монокристаллах платины (111), (110) и (100)**//Там же.— Т. 279, № 6.— С. 1410—1414. [Совместно с В. А. Собяниным, А. Р. Чолачем].
- Изотопный обмен азота и синтез аммиака на нитриде урана**//Кинетика и катализ.— 1984.— Т. 25, № 1.— С. 123—129. [Совместно с Г. И. Пановым, А. С. Харитоновым, Э. М. Мороз и др.].
- Исследование реакции окисления окиси углерода кислородом на платиновых катализаторах**//Там же.— № 3.— С. 662—669. [Совместно с В. И. Маршневой, Г. С. Яблонским, В. Ф. Кимом].
- Существенное изменение параметров спектров ЯМР метана при адсорбции на цеолитах типа H-ZSM**//Там же.— С. 766. [Совместно с И. Л. Мудраковским, С. С. Шепелевым, В. М. Мاستыхным и др.].
- Окисление метанола в присутствии алифатических углеводородов на железомолибденовых и хромжелезомолибденовых катализаторах**//Там же.— № 4.— С. 856—861. [Совместно с Б. И. Поповым, Н. Г. Скомороховой, В. С. Бабкиным и др.].

- Исследование автоколебаний скорости в реакции окисления окиси углерода на нанесенной на силикагель платине**//Там же.— С. 875—883. [Совместно с Б. И. Маршневой].
- Изучение адсорбции кислорода на серебре методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии в области давлений 10^{-3} — 10 Па**//Там же.— № 6.— С. 1508—1510. [Совместно с А. И. Бороным, В. И. Бухтияровым, В. И. Савченко].
- Влияние растворенного в серебре углерода на состояние хемосорбированного кислорода**//Там же.— С. 1510—1514. [Совместно с А. И. Бороным, В. И. Бухтияровым, А. Л. Вишневым, В. И. Савченко].
- Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла**//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.— 1984.— Т. 19, № 4.— С. 379—385. [Совместно с Э. А. Левидким, З. Р. Исмагиловым].
- Нестационарный процесс глубокого окисления в реакторе с неподвижным слоем катализатора**//Теор. основы хим. технол.— 1984.— Т. 18, № 3.— С. 328—333. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, В. И. Луговским, Г. А. Бунимовичем, В. И. Пужиловой].
- Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды и их влияние на кинетику реакции гетерогенного катализа**//Изв. АН ГССР. Сер. хим.— 1984.— Т. 10, № 2.— С. 104—105.
- Нестационарный способ производства серной кислоты из отходящих металлургических газов**//Цв. мет.— 1984.— № 2.— С. 28—31. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, А. А. Балашовым, В. З. Чарным и др.].
- Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды и их влияние на кинетику гетерогенного катализа**//Изв. по хим. Българ. Акад. наук.— 1984.— т. 17, № 1.— С. 60—70.
- Studies of fast relaxation in SO_2 oxidation on active components of vanadium catalysts**//React. Kinet. Catal. Lett.— 1984.— V. 25, № 3/4.— P. 219—224. [In collaboration with B. S. Balzhinimaev, V. E. Ponomarev, A. A. Ivanov].
- Unsteady-state performance of catalytic processes**//Kagaku to kogyo.— 1984.— V. 37, № 9.— P. 639—340. [In collaboration with Yu. Sh. Matros].
- Следуй традициям ученого: К юбилею Д. И. Менделеева**//ЭКО.— 1984.— № 5.— С. 80—84. [Совместно с Г. С. Яблонским].
- Ред.: Механизм катализа: Сб. докл. конф. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. Ч. I—II. [Совместно с Т. В. Андрушкевич].**
- А. с. 911852 СССР: Способ получения серы из сернистого газа и сероводорода с примесями сероокиси углерода и сероуглерода.**— Оpubл. в Б. И., 1984, № 46. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, А. И. Оружейниковым, А. В. Филатовым и др.].

1985

- Интенсификация серноокислотной системы**//Хим. пром-сть.— 1985.— № 1.— С. 35—37. [Совместно с Ю. Ш. Матросом, Н. Н. Меняйловым, Н. Ф. Хрипуновым и др.].
- Фазовый состав и каталитические свойства оксидных молибденсодержащих катализаторов**//Кинетика и катализ.— 1985.— Т. 26, № 6.— С. 1439—1445. [Совместно с Т. М. Юрьевой, Т. Х. Шохиревой, О. И. Гончаровой].
- Influence of porous support structure and active component composition on deactivation of vanadium catalysts in SO_2 oxidation**//React. Kinet. Catal. Lett.— 1985.— V. 29, N 2. [In collaboration with N. P. Belyaeva, B. S. Balzhinimaev, L. G. Simonova a. o.].
- Steady-state kinetic equation for SO_2 oxidation on vanadium catalysts**//React. Kinet. Catal. Lett.— 1985.— V. 29, N 5. [In collaboration with B. S. Balzhinimaev, V. E. Ponomarev, N. P. Belyaeva, A. A. Ivanov].
- Studies of adsorption-desorption processes in SO_2 oxidation on the active component of vanadium catalysts**//React. Kinet. Catal. Lett.— 1985.— V. 28, N 1. [In collaboration with B. S. Balzhinimaev, V. E. Ponomarev, A. A. Ivanov a. o.].
- Реакционная способность кислорода, адсорбированного на серебре, в отношении этилена и модифицирующее действие диоксида углерода. I.**//Кинетика и катализ. 1985.— Т. 26, № 5.— С. 1159—1166; Там же.— № 6.— С. 1500—1502. [Совместно с А. В. Хасиным, Д. А. Булышевым].
- Стандартная характеристика каталитической активности серебра в отношении реакции окисления этилена и модифицирование поверхности серебряного катализатора реакционной системой**//Докл. АН СССР.— 1985.— Т. 283, № 6.— С. 1431—1435. [Совместно с А. В. Хасиным, С. Н. Филимоновой, С. Н. Гончаровой, Д. А. Булышевым].

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Академик Георгий Константинович Боресков (1907—1984)	7
I. Предвидение каталитического действия	13
1. Механизм действия твердых катализаторов	—
2. Некоторые вопросы теории подбора катализаторов	33
3. Катализ на металлах	42
4. Подвижность кислорода и каталитическая активность оксидов в отношении реакций окисления	55
5. Некоторые возможности предвидения каталитической активности твердых катализаторов окислительно-восстановительных реакций	66
6. Удельная каталитическая активность металлов	79
7. Основные формы каталитического действия	91
8. Сущность каталитического действия на примере реакций окисления	106
II. Каталитическая активация диоксида	122
1. Введение	—
2. Взаимодействие диоксида с поверхностью твердых катализаторов	125
3. Изотопный обмен между молекулами диоксида	136
4. Окисление водорода	148
5. Окисление оксида углерода	166
6. Каталитическое окисление углеводородов и других органических соединений	185
7. Взаимодействие диоксида с диоксидом серы	193
III. Кинетика и механизм гетерогенных каталитических реакций, влияние реакционной среды на состояние катализатора	208
1. Соотношение между молекулярностью и энергиями активации реакции в прямом и обратном направлениях	—
2. Взаимодействие катализатора и реакционной системы	212
3. Влияние смещения уровня химического потенциала электронов на активность катализаторов-полупроводников	221
4. Соотношение между кинетическим и термодинамическим изотопными эффектами и молекулярностью реакции	225
5. Роль стадийных механизмов в реакциях окисления на твердых катализаторах	227
6. Оптимальные энергии связи реагентов и продуктов каталитической реакции с катализатором	236
7. Влияние изменений состава катализатора на кинетику реакций гетерогенного катализа	241
8. Механизм реакций каталитического окисления на твердых окисных катализаторах	254
9. Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды	273
10. Кинетика реакций гетерогенного катализа с учетом воздействия реакционной среды на свойства катализатора	285

IV. Научные основы приготовления и практического использования катализаторов.	294
1. Генезис катализаторов	—
2. Изыскание активных ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты	301
3. Теоретические основы подбора, приготовления и использования промышленных катализаторов	329
4. Роль процессов внутреннего переноса в гетерогенном катализе	345
5. Научные основы приготовления катализаторов	356
V. Каталитические процессы. Вопросы оптимизации	373
1. Физико-химический расчет контактных аппаратов	—
2. Влияние процессов переноса тепла и вещества на скорость контактных реакций	378
3. Теоретические основы интенсификации контактного сернокислотного процесса	399
4. Количественная характеристика каталитической активности	413
5. Моделирование химических процессов	424
6. Кинетика каталитических реакций	434
7. Каталитические реакторы для промышленных химических процессов и сжигания топлива	448
8. О разработке методов проведения каталитических процессов в стационарных условиях	455
VI. Перспективные направления катализа	462
1. Заключительный доклад на IV Международном конгрессе по катализу	—
2. Периодический закон и каталитические свойства элементов	479
3. Развитие представлений о природе гетерогенного катализа	490
4. Значение катализа в современной промышленности	502
5. Перспективные направления развития гетерогенного катализа	516
Хронологический указатель трудов Г. К. Борескова (1981—1985)	528

Георгий Константинович Боресков

КАТАЛИЗ.

Вопросы
теории и практики.
Избранные труды

Утверждено к печати
Институтом катализа СО АН СССР

Редакторы издательства
Т. П. Гришина, Л. В. Филиппова
Художественный редактор
Т. Ф. Каминина
Художник
А. И. Смирнов
Технический редактор
Г. Я. Герасимчук
Корректоры Т. В. Курочкина,
Н. М. Горбачева

ИБ № 34012

Сдано в набор 11.06.86. Подписано к печати 04.02.87. МН-02610. Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 43,2 + 1 вкл. на мел. бум. Усл. кр.-стт. 43,3. Уч.-изд. л. 44. Тираж 1550 экз. Заказ № 230. Цена 6 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.



Сопруков